

Université de Montréal

**Développement d'un réacteur électro-membranaire utilisant l'électrolyse pour la production
d'hydroxyde de lithium**

Présenté par Manon Faral

**Département de Chimie, Université de Montréal
Faculté des Arts et des Sciences**

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maître ès Sciences (M. Sc.) en Chimie

Avril 2021

© Manon Faral, 2021

Université de Montréal

Chimie, Études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Développement d'un réacteur électro-membranaire utilisant l'électrolyse pour la production d'hydroxyde de lithium

Présenté par : **Manon Faral**

A été évalué par un jury composé des professeurs suivants

Mickaël Dollé

Directeur de recherche

Dominic Rochefort

Membre du jury

Audrey Laventure

Membre du jury

Résumé

Au cours des dernières années, le développement des batteries Li-ion a révolutionné nos modes de vie. Compte tenu de la croissance exponentielle en batteries, le besoin se répercute sur les matériaux de base, qui sont entre autres, synthétisés à partir de sels de lithium de haute pureté. Nemaska Lithium, une entreprise partenaire du projet, est reconnue en tant que nouveau producteur d'hydroxyde de lithium, par l'entremise d'un procédé électromembranaire breveté. Comparativement au procédé conventionnel, la solution mise en place est l'une des méthodes la plus économique et écologique à l'échelle mondiale.

Dans le but de diminuer encore plus les coûts énergétiques du procédé, l'usage d'une anode dépolarisée à l'hydrogène ((ADH); $H_{2(g)} \rightleftharpoons 2H^+_{(aq)} + 2e^-$; $E^\circ = 0,00 \text{ V}$) est considérée. Cette approche demande une certaine compréhension et optimisation de l'électrode à des fins d'adaptation pour l'électrolyse. Ainsi, ce travail tant fondamental qu'appliqué a été réalisé afin d'étudier les phénomènes se produisant à l'ADH.

Dans un premier temps, une étude portée sur la cinétique de réaction de l'oxydation de l'hydrogène à l'aide d'une électrode à disque tournant est réalisée. L'influence d'ions lithium et d'une couche catalytique composite sur l'efficacité de la réaction a ainsi pu être démontrée. L'identification des limitations du système a ensuite permis l'optimisation de l'ADH à l'aide d'un plan d'expérience. L'ADH est composée d'un ionomère, d'un catalyseur et d'un support à catalyseur, qui ont des propriétés intrinsèques ayant un impact direct sur l'efficacité et la durabilité de celle-ci. Conséquemment, pour une étude de performance et d'optimisation, plusieurs configurations d'assemblage d'électrode à membrane (MEA) ont été considérées visant à faire varier les proportions des différentes composantes avec un plan d'expérience. Ce projet a ainsi permis l'étude menant à une meilleure compréhension d'une nouvelle technologie d'électrolyse membranaire.

Mots-clés : batterie Li-ion, électrolyse membranaire, anode dépolarisée à l'hydrogène, réaction d'oxydation de l'hydrogène, platine, Nafion, cinétique de réaction électrochimique, optimisation, plan d'expérience.

Abstract

In recent years, the development of Li-ion batteries has revolutionized our lifestyles. Given the exponential demand for batteries, the requirement is for base materials, which are synthesized from high-purity lithium salts. Nemaska Lithium, a partner in the project, is recognized as a new producer of lithium hydroxide, using a patented electromembrane process. Compared to the conventional process, this solution is one of the most economical and environmentally friendly methods worldwide.

In order to further reduce the energy costs of the process, the use of a hydrogen depolarized anode ((HDA); $\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$; $E^0=0,00 \text{ V}$) is considered. This approach requires some understanding and optimization of the electrode for electrolysis adaptations. Thus, this fundamental and applied work was conducted to study the phenomena occurring at the HDA.

First, a study on the kinetics of the hydrogen oxidation reaction using a rotating disk electrode is performed. The influence of lithium ions and a composite catalytic layer on the efficiency of the reaction was demonstrated. The identification of system limitations allowed the optimization of the DHA using a design of experiment. The components of a HDA have intrinsic properties which have a direct impact on its efficiency and durability. They consist of an ionomer, a catalyst, and a catalyst support. Consequently, for a performance and optimization study, several membrane electrode assembly (MEA) configurations were considered in order to vary the proportions of the different components with a design of experiment. This study provided a better understanding and development of this new membrane electrolysis technology.

Keywords: Li-ion battery, membrane electrolysis, hydrogen depolarized anode, hydrogen oxidation reaction, platinum, Nafion, electrochemical reaction kinetics, optimization, design of experiment.

Table des matières

Résumé.....	3
Abstract	4
Table des matières	5
Liste des tableaux.....	9
Liste des figures.....	10
Liste des sigles et abréviations.....	13
Remerciements	16
Chapitre 1 – Introduction	17
1.1. Contexte de l'étude.....	17
1.1.1. Principe et composants d'une batterie	18
1.1.2. Matière première - Composé de lithium	19
1.1.3. Électrolyse membranaire.....	20
1.2. Problématique et intérêt du projet.....	22
1.2.1. Les intérêts et avantages du projet	22
1.2.2. Présentation des technologies : substitution pour une ADH.....	23
1.3. Configuration d'une ADH	28
1.3.1. Composition, rôle et optimisation de l'ADH	28
1.3.1.1. Membrane.....	29
1.3.1.2. Support/ Couche de diffusion de gaz	31
1.3.1.3. Couche catalytique- Catalyseur	32
a. Diminution du taux de Platine.....	33
b. Alliages de platine	34

1.3.1.4.	<i>Composition et optimisation</i>	34
1.4.	Présentation et Organisation du Projet	35
1.4.1.	<i>Objectifs du projet</i>	35
1.4.2.	<i>Organisation de l'étude</i>	36
1.4.2.1.	<i>Étude RDE (Rotating disk electrode) : Principe et avantage de la technique</i> ...	37
1.4.2.2.	<i>Optimisation de la couche catalytique</i>	39
1.4.3.	<i>Développement du mémoire</i>	40
Chapitre 2 – Méthode et Principes		41
2.1.	Étude de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR)	41
2.1.1.	<i>Conditions expérimentales</i>	42
2.1.1.1.	<i>Montage et appareillage électrochimique</i>	42
2.1.1.2.	<i>Description du milieu d'étude et préparation de l'électrode</i>	45
a.	Préparation des solutions électrolytiques.....	45
b.	Protocole de préparation d'électrode Pt et Pt/C-Nafion	45
c.	Observation de la couche catalytique.....	46
2.1.1.3.	<i>Prise de mesure et traitement de données</i>	47
a.	Prise de mesure	47
b.	Traitement de données.....	50
2.1.2.	<i>Techniques électrochimiques</i>	50
2.1.2.1.	<i>Voltampérométrie cyclique : principe-analyse</i>	50
a.	Étude des paramètres associés au transport de masse	51
b.	Influence de la vitesse de balayage et vitesse de rotation.....	56
c.	Étude de la cinétique de réaction	57
d.	Analyse mécanistique – Pente de Tafel	61

2.2.	Présentation et optimisation du système.....	63
2.2.1.	<i>Présentation et conditions expérimentales des tests</i>	63
2.2.1.1.	<i>Banc de test</i>	63
2.2.1.2.	<i>Configuration de la cellule d'électrolyse</i>	65
2.2.1.3.	<i>Préparation et caractérisation de MEA</i>	66
2.2.1.4.	<i>Conditions de test</i>	70
2.2.1.5.	<i>Estimation de la surtension de l'ADH</i>	70
2.2.2.	<i>Plan d'expérience</i>	72
2.2.2.1.	<i>Principe</i>	72
2.2.2.2.	<i>Réalisation d'un plan d'expérience</i>	73
Chapitre 3 – Effet du sulfate de lithium sur l'activité catalytique du Pt pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.....		75
3.1.	Résumé.....	75
3.2.	Abstract.....	77
3.3.	Introduction.....	78
3.4.	Experimental.....	80
3.4.1.	<i>Materials</i>	80
3.4.2.	<i>Electrochemical measurements</i>	80
3.5.	Results and discussion.....	82
3.5.1.	<i>Cyclic voltammetry and ECSA</i>	82
3.5.2.	<i>Impact of lithium sulfate on mass transfer in HOR</i>	85
3.5.3.	<i>Impact of lithium sulfate on kinetics of hydrogen oxidation reaction</i>	90
3.6.	Conclusion.....	94
3.7.	Acknowledgments.....	95

Chapitre 4 – Architecture, préparation et optimisation d’une ADH.....	96
4.1. Influence du sulfate de lithium sur la réaction d’oxydation de l’hydrogène en présence d’une couche catalytique	96
4.2. Architecture.....	100
4.3. Préparation d’une ADH	102
4.4. Optimisation de la composition de la couche catalytique.....	104
4.1.1. <i>Objectif et limitation de l’étude</i>	104
4.1.2. <i>Identification et choix des réponses</i>	105
4.1.3. <i>Détermination des facteurs d’entrée et des niveaux étudiés</i>	105
4.1.4. <i>Définir le modèle de plan d’expérience</i>	108
4.1.5. <i>Réalisation du plan d’expérience</i>	109
4.1.6. <i>Interprétation des résultats</i>	109
4.1.6.1. <i>Analyse de la réponse 1 : Résistance en début de test</i>	111
4.1.6.2. <i>Analyse de la réponse 2 : Variation de la résistance (%)</i>	116
4.1.6.3. <i>Analyse de la réponse 3 : surtension à l’anode de $\eta_{HDAiRfree}$</i>	119
4.1.6.4. <i>Conclusion du plan d’expérience</i>	122
a. Résistance en début de test et variation de la résistance en %.....	122
b. Surtension à l’anode	123
Chapitre 5 – Conclusion générale	125
Références bibliographiques.....	127

Liste des tableaux

Tableau 1. – Values of pH, conductivity, kinematic viscosity, Koutecky-Levich slope and kinetic current density of Pt electrode for different Lithium concentration.	88
Tableau 2. – Valeurs des facteurs d'entrée et niveau de variation choisie	106
Tableau 3. – Tableau récapitulatif des données pour l'interprétation des résultats	111
Tableau 4. – Tableau récapitulatif des données pour l'interprétation des résultats de la variation de l'évolution de la résistance	116
Tableau 5. – Tableau récapitulatif des données pour l'interprétation des résultats de la variation de la surtension à l'anode avec cathode	120

Liste des figures

Figure 1. – Schéma du fonctionnement d'une batterie ⁶	18
Figure 2. – Diagramme des proportions d'utilisation du lithium, en 2018 ¹⁰	19
Figure 3. – Exemple de cellule d'électrolyse membranaire chlore-alkali ²⁰	21
Figure 4. – Schéma de la cellule d'électrolyse actuelle (DSA-O ₂), remplacement du compartiment anodique par une ADH et simplification de la cellule dite «acide»	24
Figure 5. – Schéma piles à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC) ²⁸	26
Figure 6. – Schémas d'une Anode dépolariée à l'hydrogène (ADH) et d'une membrane d'électrode assemblée (MEA) ³²	28
Figure 7. – Schéma des mécanismes de réaction de l'oxydation de l'hydrogène ³⁰	32
Figure 8. – Représentation du point triple dans la couche catalytique	35
Figure 9. – Schéma du montage électrochimique à trois électrodes utilisé.....	42
Figure 10. – Présentation du dispositif complet et des électrodes à disque tournant utilisées pour l'étude RDE ²⁹	44
Figure 11. – Schématisation de la force de frottement et image d'un dépôt de Pt/C + Nafion avant (centre) et après (droite) les mesures électrochimiques ⁵	47
Figure 12. – Voltampérogramme cyclique d'une surface de Pt dans 0.1M de H ₂ SO ₄ sous N ₂ .	48
Figure 13. – Exemple de voltampérogramme hydrodynamique montrant la coexistence des différents courants mesurés lors de l'étude d'une cinétique de réaction par RDE ⁷⁶	51
Figure 14. – Exemple de profil de concentration d'une espèce électroactive à l'électrode en fonction de la distance en régime de diffusion stationnaire (diffusion +convection) ⁵	52
Figure 15. – Exemple de représentation graphique de Koutecky-Levich à différents potentiels donnés, obtenu à partir d'une VC en mode hydrodynamique ⁷⁷	55
Figure 16. – Représentation logarithmique des pentes de Tafel caractéristique d'un système irréversible sans limitation du transport de matière permettant d'extraire les paramètres cinétiques i° et α ⁵	59
Figure 17. – Exemple de représentation des pentes de Tafel pour trois cas possibles de pente caractérisée par a) Tafel-Volmer b) Herveosky-Volmer c) Tafel/ Heyrovsky-Volmer ⁷⁸	63
Figure 18. – Représentation du Banc de test pour les expérimentations d'ADH	64

Figure 19. –	Illustration de la cellule d'électrolyse à deux compartiments	65
Figure 20. –	Schéma des différents types de radiations émis lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon ⁸⁰	67
Figure 21. –	Représentation d'une coupe transversale d'une MEA dite standard observée au MEB pour une épaisseur de couche catalytique de 2,5 μm	69
Figure 22. –	Schéma explicatif du principe d'un plan d'expérience.....	73
Figure 23. –	Cyclic voltammograms of the bare flat Pt electrodes in 0.1 M H_2SO_4 , 0.1 M H_2SO_4 with $[\text{Li}^+] = 25 \text{ g L}^{-1}$, and 0.1 M H_2SO_4 with $[\text{Li}^+] = 32 \text{ g L}^{-1}$ in solutions N_2 -saturated	82
Figure 24. –	Hydrodynamic voltammograms for H_2 oxidation on bare Pt electrode in different electrolytes: 0.1 M H_2SO_4 + (a) 0 g L^{-1} and (b) 32 g L^{-1} of Li^+	85
Figure 25. –	Koutecky-Levich plots for H_2 oxidation on Pt bare electrodes at $\eta = 100 \text{ mV}$ in 0.1 M H_2SO_4 ; and at $\eta = 250 \text{ mV}$ for 0.1 M H_2SO_4 with $[\text{Li}^+] = 10, 25$ and 32 g L^{-1}	87
Figure 26. –	Mass transfer corrected Tafel plot for H_2 oxidation reaction on Pt electrode in 0.1 M H_2SO_4 electrolyte for different Li^+ concentrations.	91
Figure 27. –	Dependence of kinetic current density on the concentration of Li^+ added for H_2 oxidation on Pt at $\eta = 50 \text{ mV}$	93
Figure 28. –	Voltammogrammes cyclique d'une l'électrode Pt/C-Nafion dans des solutions de 0,1 M H_2SO_4 et 0,1 M H_2SO_4 avec $[\text{Li}^+] = 32 \text{ g L}^{-1}$ saturées en N_2	97
Figure 29. –	Graphiques de Koutecky-Levich pour l'oxydation de l'hydrogène sur les électrodes de Pt et de Pt/C -Nafion à $\eta = 100 \text{ mV}$ pour les solutions de H_2SO_4 0,1 M ; et à $\eta = 250 \text{ mV}$ pour du H_2SO_4 0,1 M avec $[\text{Li}^+] = 10, 25$ et 32 g L^{-1}	98
Figure 30. –	Représentation logarithmique de Tafel corrigé par le transfert de masse pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur l'électrode Pt/C dans un électrolyte H_2SO_4 0,1 M pour différentes concentrations de Li^+	99
Figure 31. –	Représentation d'une coupe transversale d'une MEA observée au MEB pour des épaisseurs de couche catalytique de 0,8 (70 wt. % et 0,6 N/C); 2,5 (40 wt. % Pt/C et 0,9 N/C) et 40 (10 wt. % et 1,2 N/C) μm	102
Figure 32. –	Illustration d'une MEA présentant une proportion de Nafion minimale pour des ratios et quantités de Pt/C standard (40%).....	103

Figure 33. – Illustration d’une MEA de composition à l’extrême supérieur représentant une couche catalytique épaisse de 40 μm	103
Figure 34. – Image prise au microscope électronique à transmission ¹¹⁸ (TEM) et schéma ¹¹⁹ caractérisant la dispersion du platine sur carbone en fonction du wt. % de Pt/C. L’image du haut correspond à 60 wt. % de Pt/C et celle du bas 40 wt. % de Pt/C.....	107
Figure 35. – Schéma du modèle Box-Behnken.....	109
Figure 36. – Représentation graphique 3D de l’influence de l’interaction Pt · Nafion sur la résistance de la cellule où l’on fixe la dispersion Pt/C au niveau maximum (+1).....	112
Figure 37. – Schéma démontrant l’importance de la proportionnalité entre Pt – Nafion permettant un aperçu de la relation d’interaction de ces deux composants ¹¹⁹	113
Figure 38. – Représentation graphique 3D de l’influence de l’interaction Pt · Nafion sur la résistance de la cellule où l’on fixe la dispersion Pt/C au niveau minimal (-1).....	114
Figure 39. – Représentation graphique 3D de l’influence de l’interaction Pt · Nafion sur la résistance de la cellule où l’on fixe la dispersion Pt/C au niveau 0	115
Figure 40. – Représentation graphique 3D de l’influence de l’interaction Pt · Pt/C sur l’évolution de la résistance de la cellule où l’on fixe une proportion minimale du Nafion.....	117
Figure 41. – Représentation graphique 3D de l’influence de l’interaction Pt · Pt/C sur l’évolution de la résistance de la cellule où l’on fixe une proportion maximale du Nafion	118
Figure 42. – Représentation graphique décrivant l’impact des facteurs à l’étude sur la surtension à l’ADH, où A : Pt/C; B : Quantité de Pt et C : La proportion du Nafion.....	120
Figure 43. – Représentation 3D des différentes configurations testées pour l’interprétation de la surtension à l’ADH	122

Liste des sigles et abréviations

ADH : Anode dépolarisée à l'hydrogène

CC : Couche catalytique

CE : Contre-électrode

DoE : Plan d'expérience (*design of experiment*)

DSA-O₂ : Anodes dimensionnellement stables à dégagement d'oxygène (*Dimensionally Stable anodes for oxygen evolution*)

ECSA : Aire de la surface active électrochimique (*Electrochemical surface area*)

EDS : Spectroscopie d'énergie dispersive (*Energy dispersive spectroscopy*)

GDL : Couche à diffusion de gaz (*Gas diffusion layer*)

HOR : Réaction d'oxydation de l'hydrogène (*Hydrogen oxidation reaction*)

Li: Lithium

LiB: Batterie Lithium-ion (*Lithium-ion Battery*)

MEA : Assemblage membrane-électrode (*Membrane-electrode assembly*)

MEB : Microscope électronique à balayage

ODC : Cathode dépolarisée à l'oxygène (*Oxygen depolarized cathode*)

PEM : Membrane à électrolyte polymère (*Polymer electrolyte membrane*)

PEMFC : Piles à combustible à membrane d'échange de protons (*Proton Exchange Membrane Fuel Cells*)

Pt : Platine

Pt/C : Platine supporté sur Carbone

RE : Électrode de référence (*reference electrode*)

RDE : Électrode à disque tournant (*Rotating disc electrode*)

RPM : Rotation par minute

VC : Voltampérométrie Cyclique

VE : Véhicule Électrique

WE : électrode de travail (*working electrode*)

*À mon frère, Swan,
qui a su se battre face à la maladie
et qui reste pour moi un exemple,*

Remerciements

Avant tout, il me paraît opportun de commencer mon rapport de projet par des remerciements.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de maîtrise Mickaël Dollé et à Régis Chenitz agent de recherche au CNRC qui ont conjointement contribué à la réalisation de ma maîtrise. Mickaël Dollé a su démontrer à mon égard une grande confiance, un encadrement exceptionnel et un soutien d'une valeur inestimable. De plus, son accompagnement et ses accommodements pris lors de moments difficiles vécus autant personnels que lors de la pandémie m'ont permis de finir la rédaction dans les meilleures conditions. Je souhaite également remercier tous les partenaires du projet pour leurs suivis constants des avancées et la cohésion du groupe de recherche de l'UdeM que Mickaël Dollé s'efforce d'encourager et d'entretenir. Ils ont été d'un grand support, en particulier, Maxime, Denis, Alexandre, Elsa, Marc, Nina, Olivier, Yasmine dans les différentes étapes de ma maîtrise et les liens d'amitié que nous avons créés me sont chers.

Je tiens à remercier sincèrement l'équipe du CNRC dirigée par Asmae Mokrini, l'encadrement exceptionnel, le soutien et l'intégration qu'ils m'ont prodigués. De plus, ils m'ont permis d'utiliser leurs installations dans un cadre enrichissant et dans de très bonnes conditions. Je ne remercierai jamais assez Régis Chenitz qui a été un mentor d'exception. Son analyse, son sens appliqué des sciences m'ont beaucoup appris et il a toujours su m'accompagner dans toutes les recherches en laboratoire, pendant les réunions et lors de nos longues réflexions. Sans oublier, le support exceptionnel et l'aide constante de Nicolas Sacré tant scientifique, qu'émotionnelle. L'opportunité d'avoir pu travailler avec un industriel et le gouvernement reste très enrichissante et cela me permet d'avoir une vision sur l'environnement du travail. Mille mercis !

Je souhaiterais remercier toutes les personnes qui m'ont accompagnée dans cette aventure qui ont su me transmettre la passion de la science ainsi qu'à mon jury qui a pris et prendra le temps d'évaluer la qualité de mon travail. Mais, ces remerciements ne peuvent pas se fermer sans parler du soutien inconditionnel de mes parents, ma famille, Corentin, Dany, Joas, Arnaud, Marianne et de ma grande amie, collègue, confidente et colocataire Léa.

Chapitre 1 – Introduction

1.1. Contexte de l'étude

Au cours des dernières décennies, l'augmentation de la fréquence des catastrophes environnementales et naturelles a suscité de nombreux questionnements sur les enjeux environnementaux existants. L'augmentation de la population et le développement de sociétés industrialisées mènent à une consommation trop importante des matières fossiles ayant des répercussions conséquentes sur la planète. De nombreuses études¹⁻³ démontrant les conséquences du changement climatique et de la consommation abusive d'énergie (approchant les 175 TWh⁴), amène à une conscientisation de la société.

De ce fait, plusieurs actions et alternatives sont mises en place visant à diminuer notre empreinte environnementale, tout en conservant le niveau de vie actuel. Étant donné nos besoins en énergie sans cesse grandissants, le recours aux énergies renouvelables est devenu un point crucial du XXI^e siècle. Les sources d'énergie alternatives les plus prometteuses sont les énergies solaire, éolienne, hydraulique et géothermique. Bien qu'elle présente de nombreux avantages, celles-ci sont intermittentes et limitées dans le temps et l'espace. De ce fait, leur exploitation pousse la mise en place d'une technologie de stockage d'énergie afin qu'elle puisse être utilisée lorsque nécessaire. Le développement des batteries Li-ion propose des solutions novatrices pour le stockage d'énergie et joue un rôle clef dans l'avenir énergétique mondial. Entre autres utilisées pour alimenter de nombreux systèmes et appareils, celles-ci font l'objet de recherches intenses tant académique qu'industrielle. Ces batteries possèdent de nombreuses finalités, dont notamment dans les véhicules électriques (VEs), présente un moyen efficace pour la réduction de l'exploitation d'énergie fossile et la limitation des émissions de gaz à effet de serre. Cependant le remplacement des véhicules à combustion thermique pour des VEs présente plusieurs paramètres limitants tels que l'autonomie, la durée de vie des batteries et leurs coûts. Conséquemment, l'amélioration des performances des batteries ainsi que leurs procédés de fabrication sont au cœur des recherches actuelles.

1.1.1. Principe et composants d'une batterie

Le principe de fonctionnement d'une batterie repose sur la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique par le biais de réactions électrochimiques se produisant aux électrodes⁵. Contrairement aux piles, les batteries sont basées sur des réactions chimiques réversibles. Lors de la décharge, ces réactions spontanées permettent de libérer de l'énergie électrique au milieu extérieur. Inversement, au cours d'une charge, l'application d'un courant positif permet aux réactions inverses, non spontanées, d'avoir lieu et de recharger la batterie. Celles-ci sont constituées de deux électrodes reliées par un conducteur ionique, appelé électrolyte, et un système électronique externe.

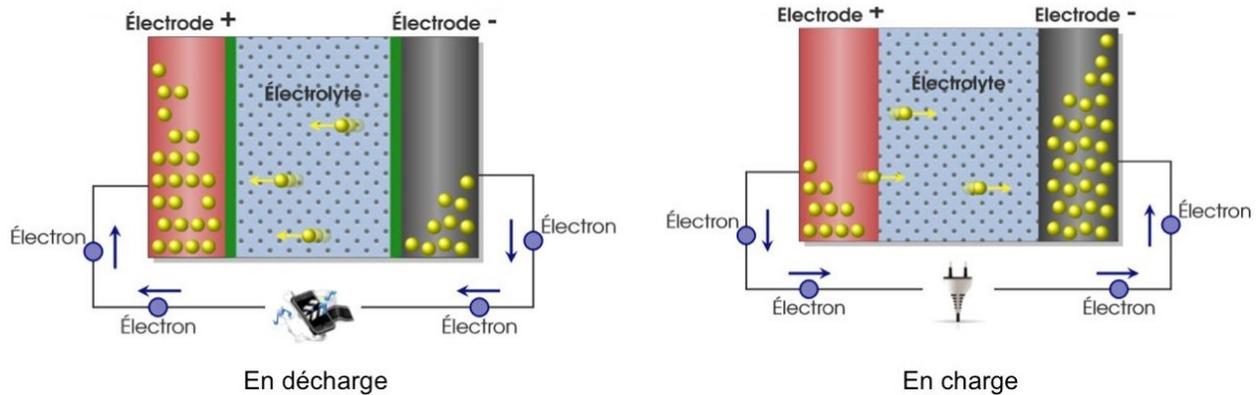


Figure 1. – Schéma du fonctionnement d'une batterie⁶

Les électrodes sont les composantes de la batterie où se produisent les réactions de transfert de charge entre la surface de l'électrode et l'électrolyte. La composition et la nature de ces électrodes vont définir le potentiel de la cellule électrochimique et donc la densité d'énergie délivrable. L'électrode possédant le plus haut potentiel est définie comme l'électrode positive et celle ayant le potentiel le plus faible, l'électrode négative. Lors de la décharge (réaction spontanée), la réaction de réduction a lieu à l'électrode positive (par convention, appelée cathode), alors que la réaction d'oxydation est réalisée à l'électrode négative (par convention, appelée anode). Ces phénomènes étant réversibles, les réactions inverses se produisent lors de la charge. Pour assurer l'électroneutralité, le transport des ions positifs dans l'électrolyte est compensé par le transport d'un électron dans le circuit électrique.

L'électrolyte joue le rôle de conducteur ionique permettant le mouvement des ions entre les deux électrodes, mais également d'isolant électronique pour forcer le passage des électrons dans le circuit extérieur. Il est l'élément central de la cellule électrochimique et peut se retrouver sous forme liquide ou solide (polymérique ou céramique). Dans le cas plus spécifique d'une batterie lithium-ion⁷, les réactions électrochimiques reposent plutôt sur un processus d'insertion-désinsertion des ions lithium au sein des matériaux actifs des électrodes. Celles-ci sont par conséquent des électrodes composites, constituées de matière active, liant et carbone.

1.1.2. Matière première - Composé de lithium

Compte tenu de la croissance exponentielle de la demande en énergie, le développement des batteries mène à une augmentation des demandes en matières premières permettant leur fabrication. Le lithium étant utilisé pour la conception des batteries lithium-ion (LiBs), devient l'un des métaux le plus sollicités de l'industrie moderne^{8,9}.

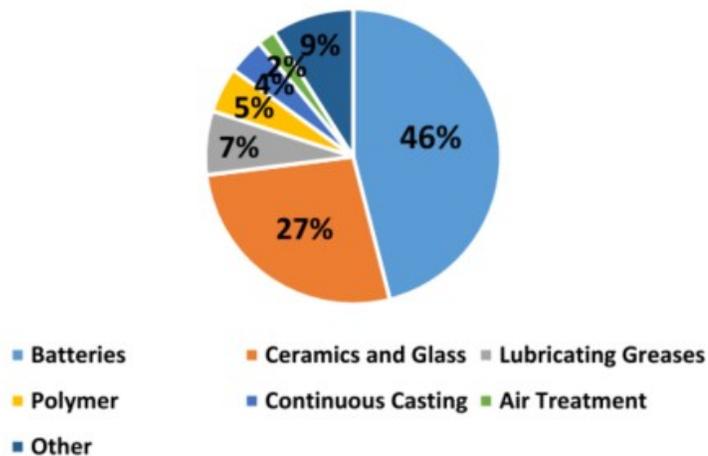


Figure 2. – Diagramme des proportions d'utilisation du lithium, en 2018¹⁰

Parmi ces utilisations, les LiBs présentent près de la moitié de la consommation du lithium, considérant leurs rôles majeurs dans le développement de l'industrie électronique et verte^{9, 10}. Leur taux de croissance élevé fait accroître par la même occasion l'utilisation de composés au lithium nécessaires à la fabrication des cathodes, anodes et électrolytes polymères des LiBs¹¹. Les principales ressources de lithium sont classées en deux catégories soit la saumure et les minéraux riches en lithium.

Parmi ces minéraux, représentant près de 50% de la production mondiale de lithium, le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) constitue l'une des sources les plus importantes de lithium. Cependant, leurs procédés de transformation développés depuis 1950 sont coûteux, polluants et demandent de nombreuses étapes chimiques de purification⁸. Le spodumène extrait est d'abord soumis à différentes étapes de lavage, broyage, traitement acide et thermique, pour ensuite être purifié par des procédés chimiques polluants. Ainsi, des alternatives aux étapes du procédé d'extraction et de purification ont été étudiées¹²⁻¹⁵, mais peu sont exploitées commercialement en raison de la réticence des entreprises à s'écarter d'un procédé fiable et relativement efficace. Nemaska Lithium, une entreprise canadienne partenaire du projet, propose cependant l'application d'une nouvelle technologie utilisant électrochimie pour pallier ces étapes de purifications chimiques.

Nemaska Lithium est reconnu en tant que nouveau producteur d'hydroxyde de lithium qui constitue un précurseur important pour la synthèse des matériaux de batteries. Située au Québec, elle exploite l'un des plus importants gisements de spodumène au monde. Le lithium extrait de ces mines est transformé en hydroxyde de lithium de haute qualité, par l'entremise d'un procédé électro-membranaire breveté. La base de cette nouvelle technologie consiste à utiliser l'électrochimie en remplacement de la chimie conventionnelle. Dans le cas présent, l'électrolyse membranaire utilise l'hydroélectricité pour la synthèse d'hydroxyde de lithium permettant de réduire de 75% à 80% la consommation énergétique et l'utilisation de produit chimique dans le procédé de fabrication¹⁶⁻¹⁸. En réduisant les coûts de production du lithium par synthèse directe, Nemaska Lithium amènera des économies à la chaîne de valeur des batteries Li-ion.

1.1.3. Électrolyse membranaire

L'électrolyse membranaire est un procédé qui combine le principe d'électrodialyse à membrane échangeuse d'ion et celui d'une réaction d'électrolyse. L'électrodialyse^{5, 19} est caractérisée par un procédé de nature électrochimique qui permet la migration sélective des ions (cations ou anions) sous l'action d'un champ électrique. Pour assurer le fonctionnement de la cellule, une membrane sélective est requise servant de jonction pour la séparation des deux compartiments et le passage des ions en maintenant l'électroneutralité.

Ensuite, l'électrolyse^{5, 19} est une méthode qui permet la réalisation d'une réaction chimique non spontanée ($\Delta_r G > 0$) par l'application d'une tension extérieure. Les composantes importantes et leurs rôles dans la cellule d'électrolyse membranaire sont similaires à celle d'une batterie en charge, mais ne présente pas de réversibilité. Dans le milieu de l'industrie, celles-ci sont notamment utilisées à des fins de synthèse, de purification/ séparation ou d'électrodéposition de composés chimiques. Prenons comme exemple un procédé d'électrolyse membranaire pour la production du chlore et de la soude, maintenant connue à l'échelle mondiale²⁰.

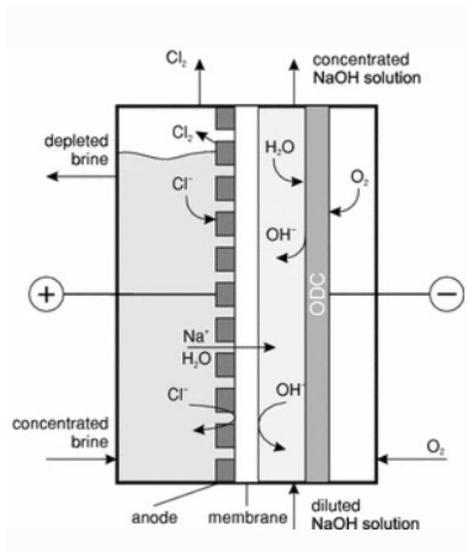


Figure 3. – Exemple de cellule d'électrolyse membranaire chlore-alcali²⁰

Tel que schématisé à la figure 3, dans le compartiment anodique où se produit la réaction d'oxydation du chlorure en chlore ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$), un électrolyte concentré en ions Na^+Cl^- circule. Celui-ci permet l'apport en Cl^- pour la réaction et en Na^+ pour la production d'hydroxyde de sodium, se produisant dans le compartiment cathodique. L'ion sodium traverse ensuite la membrane perméable à cet ion, pour former le NaOH, grâce à l'hydroxyde généré par la réduction de l'oxygène suivant ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$).

Le développement de ces procédés électro-membranaires visant la production ou la séparation de produit chimique, suscite un grand intérêt tant économique qu'environnemental dans le secteur de l'industrie.

1.2. Problématique et intérêt du projet

1.2.1. Les intérêts et avantages du projet

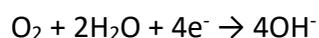
Comme décrit précédemment, la technologie actuellement utilisée dans la production d'hydroxyde de lithium par Nemaska Lithium demeure l'une des méthodes les plus économique et écologique à l'échelle mondiale. Cependant, toujours dans l'optique de réduire l'empreinte de leur procédé de production, l'entreprise partenaire du projet souhaite également soutenir le développement d'une nouvelle technologie.

Pour se faire, celle-ci serait basée sur des études réalisées par l'industrie du chlore, visant une augmentation plus importante de leurs économies d'énergie et de leurs efficacités de production²⁰. Ayant déjà poussé l'optimisation de leur procédé d'anode à dégagement du chlore (DSA-Cl₂), l'industrie lance d'importantes recherches sur les cathodes dépolarisées à l'oxygène (ODC)²⁰⁻²² en remplacement de la cathode utilisée. Cette stratégie de substitution des électrodes existantes par des électrodes dépolarisées a finalement été appliquée aux électrolyseurs commerciaux en 2013, permettant une diminution de 30% de la consommation d'énergie électrique.

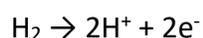
En se basant sur ces travaux, Nemaska Lithium propose l'amélioration de leur procédé par la substitution de leur technologie actuelle d'anode à dégagement d'oxygène (DSA-O₂) selon la réaction suivante ($2\text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^-$; $E^0=1,23 \text{ V vs ENH}$) par une anode dépolarisée à l'hydrogène (ADH) selon la réaction suivante ($\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^-$; $E^0=0,00 \text{ V vs ENH}$).

Tout comme l'industrie du chlore, cette approche a pour but de réduire la différence de potentiel global de la cellule, en remplaçant la demi-réaction à l'anode pour une réaction ayant un potentiel standard plus faible. De plus, considérant la configuration proposée par Nemaska Lithium, l'hydrogène co-produit à la cathode serait réutilisé pour l'électrolyse, réduisant davantage les coûts de production. Le résultat de cette nouvelle technologie d'électrolyse avec l'ADH présenterait un potentiel d'amélioration de 30-70% de la productivité et de 25-30% des coûts énergétiques.

La problématique de Nemaska Lithium étant différente en termes de réactions et produits attendus, l'objectif et le principe reste similaire en termes d'optimisation. Comme pour l'ODC, une réduction équivalente de la consommation électrique pourrait être obtenue en développant des ADH fonctionnelles. L'ODC développée dans l'industrie du chlore est fortement inspirée de l'architecture cathodique des piles à combustible réalisant la réaction suivante²³⁻²⁵ :



Dans la même perspective, la demi-réaction d'oxydation de l'hydrogène se produisant dans le compartiment anodique d'une pile à combustible, peut être utilisée comme point de départ dans le développement des ADH fonctionnelles.



Toutes deux basées sur des technologies issues de recherches sur les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC)²⁶, leur fonctionnement et adaptation à des systèmes d'électrolyse reste un défi.

1.2.2. Présentation des technologies : substitution pour une ADH

La différence de conception entre la technologie d'DSA-O₂ actuellement utilisée par Nemaska Lithium et les ADHs sont au cœur de ce projet. L'avantage et le défi premier de cette nouvelle technologie sont donc d'abaisser le voltage théorique de la cellule d'électrolyse de 1,23 V vs ENH. En pratique, la tension totale de la cellule pour des densités de courant de 4 kA.cm⁻² est relativement plus élevée considérant la surface géométrique des électrodes, y compris les résistances ohmiques de la membrane, des électrodes et de l'électrolyte.

Ainsi, compte tenu de l'adaptation de la cellule et ces résistances, une étude technico-économique a été réalisée afin de définir le potentiel de fonctionnement maximal de l'ADH, pour envisager une substitution apportant une réelle économie.

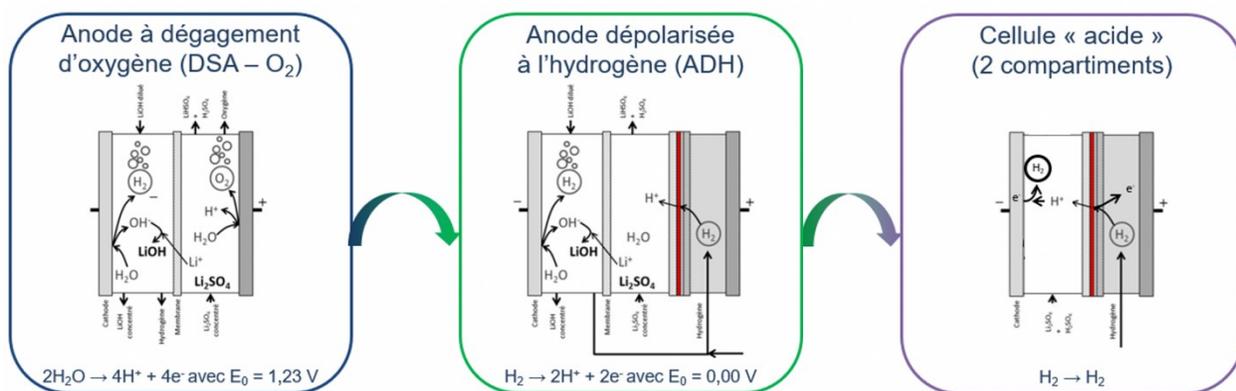


Figure 4. – Schéma de la cellule d'électrolyse actuelle (DSA-O₂), remplacement du compartiment anodique par une ADH et simplification de la cellule dite « acide »

Tel que présenté à la Figure 4, le fonctionnement de la technologie actuelle repose sur l'électrolyse de l'eau. Du côté de la cathode, la réaction de réduction ($4\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-_{(aq)} + 2\text{H}_2_{(g)}$; $E^0 = -0,827 \text{ V vs ENH}$) génère du dihydrogène, dont une partie est réutilisée dans le processus d'extraction, et un ion d'hydroxyle qui se combine au lithium ayant traversé la membrane. L'hydroxyde de lithium est ainsi produit et sera évacué en ayant concentré la solution de LiOH diluée, initialement ajouté dans le compartiment cathodique.

Pour compenser cette réaction, du côté de l'anode a lieu l'oxydation de l'eau ($2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 4\text{H}^+_{(aq)} + \text{O}_2_{(g)} + 4\text{e}^-$ $E^0 = 1,23 \text{ V vs ENH}$) via une anode à dégagement d'oxygène. Au sein du compartiment anodique circule une solution concentrée en sulfate de lithium jouant le rôle d'anolyte. Cette dernière passe au travers de la cellule et réagit avec les protons issus de la réaction d'oxydation. Cette réaction ($2\text{Li}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{LiHSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{Li}^+$) entraîne la libération de l'ion de lithium qui traverse par la suite la membrane séparant les deux compartiments.

Dans ce même ordre d'idée, les protons résultant de la réaction à l'anode sont nécessaires pour la chaîne de production de l'hydroxyde de lithium. Ainsi, la réaction d'oxydation de l'hydrogène ($\text{H}_2_{(g)} \rightarrow 2\text{H}^+_{(aq)} + 2\text{e}^-$; $E^0 = 0,00 \text{ V vs ENH}$) par l'entremise d'une l'ADH est une réaction de substitution de choix.

Ce type d'électrode entraîne la modification de la cellule par l'ajout d'un compartiment du côté de l'anode. Contrairement à la configuration d'une DSA-O₂ où le réactif était présent dans l'anolyte, pour l'ADH celui-ci doit être inséré séparément. La substitution de cette nouvelle technologie permettrait donc:

- La suppression des sous-produits sous forme gazeuse (O₂ et H₂ (étant réutilisé pour alimenter l'anode en hydrogène))
- Réduire le voltage global de la cellule soit les coûts de production, pour une efficacité maintenue;

$$\Delta E^0 = 2,06 \text{ V vs ENH (DSA-O}_2\text{)} \text{ vs } \Delta E^0 = 0,83 \text{ V vs ENH (ADH)}$$

Comme ce projet porte exclusivement sur l'étude de l'anode, il a également été décidé de simplifier la cellule d'électrolyse en supprimant le compartiment contenant le LiOH. Le but recherché était d'avoir une variation du voltage de la cellule qui soit imputable à celle de l'anode. Cette approche permettra une comparaison directe des ADH et diminuera le nombre de variables et de réactions intermédiaires qui doivent être contrôlées.

Défis et adaptation de l'ADH

Pour réaliser l'objectif du projet, le premier challenge consiste à faire fonctionner une ADH dans les conditions de la cellule d'électrolyse membranaire. En effet, L'ADH étant fortement inspirée des piles à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC), opère dans des conditions différentes et nécessite des changements significatifs dans la conception de la cellule.

Le principe de fonctionnement des piles à combustible repose sur l'oxydation d'un combustible (H₂) combiné à la réduction d'un comburant (O₂) menant à la production simultanée d'eau^{25, 27-30}. Ainsi, elle permet la transformation de l'énergie chimique, résultant de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène, en énergie électrique.

Le principe restant le même, il existe différents types de piles à combustible classés selon la nature de l'électrolyte qui la compose. Dépendamment des conditions d'utilisation et des caractéristiques de fonctionnement recherché, l'électrolyte peut être de nature acide (transport des ions positifs) ou basique (transport des ions négatifs).

Dans le cas d'une cellule en milieu acide, tel que présenté ici, les ions positifs migrent de l'anode vers la cathode et inversement en milieu basique où les ions négatifs se déplacent de la cathode à l'anode²⁷. Dans nos conditions, le type de pile permettant la réaction d'oxydation de l'hydrogène en milieu acide est les PEMFC. Celle-ci se caractérise par leur électrolyte polymère solide fonctionnant à des températures optimales autour de 80 °C.

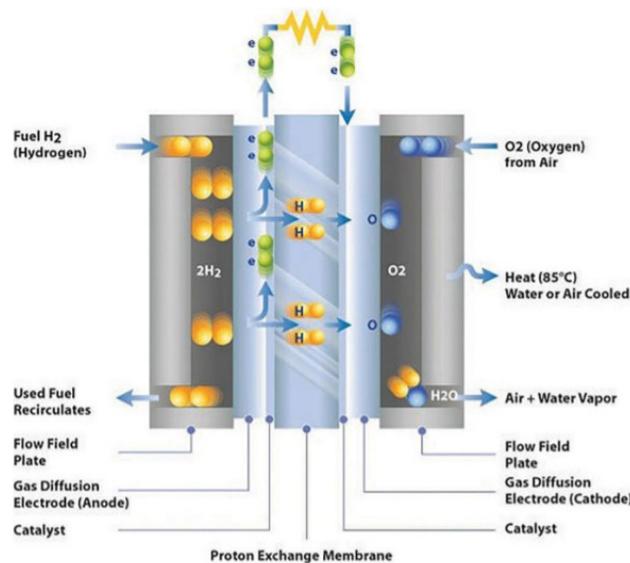


Figure 5. – Schéma piles à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC)²⁸

Plus précisément, la configuration d'une PEMFC est composée d'un compartiment anodique et cathodique, constituée d'électrodes composites assemblées de nanoparticules de Pt supportés sur carbone. Les réactions se produisant de façon spontanée aux électrodes sont respectivement :

- L'oxydation catalytique de l'hydrogène, en présence de platine; $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$
- La réduction catalytique de l'oxygène en présence de platine, qui s'associe aux protons ayant traversé la membrane électrolyte donnant; $\frac{1}{2} O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2O_{(aq)}$

La membrane qui compose l'électrolyte polymère, quant à elle, assure la conduction des protons et elle a pour rôle de séparer les deux compartiments d'électrodes. Comme démontré à la Figure 5, la configuration du compartiment anodique présente une entrée de l'hydrogène directement en contact avec une couche à diffusion de gaz sur laquelle est déposé un catalyseur, lui-même en contact avec la membrane polymère.

Cette architecture d'électrode composite sera utilisée pour les ADH à l'exception de quelques divergences. Contrairement au PEMFC, la réaction d'oxydation réalisée à ADH n'est pas spontanée et implique l'application d'un courant pour permettre son fonctionnement.

Ce mélange de concept est contre-intuitif étant donné que le principe d'une pile à combustible est l'inverse d'une électrolyse. À notre connaissance, aucun système ne présente l'utilisation d'une configuration ADH à des fins pratiques pour la séparation d'éléments ou la synthèse de composés chimiques. L'une des seules applications répertoriées dans la littérature est une méthode d'électrodéposition du catalyseur pour les PEMFCs, n'ayant pas les mêmes durées et conditions de test ³¹.

Un des premiers défis sera d'évaluer les capacités de l'électrode à supporter et travailler à de haute densité de courant (4-6 kA.m⁻²). Généralement, l'anode des PEMFCs opère dans un environnement sec (où seules des ppm d'eau sont présentes). Ainsi, le deuxième défi sera de transposer ce concept d'ADH dans une cellule constituée d'une solution électrolytique, menant à deux principales contraintes pouvant altérer son efficacité telle :

- La possibilité d'inondation des sites catalytiques (mauvaise tenue mécanique ou sélectivité de la membrane)
- La présence d'autres ions, notamment du lithium, dans ce même électrolyte.

Afin de pallier ces éventuelles difficultés, des pistes de solutions peuvent être investiguées telles que le choix de la membrane, la variation de l'épaisseur de celle-ci ou l'utilisation de matériaux à caractères plus hydrophobe.

Considérant ces différentes problématiques à étudier et la complexité des ADHs, la suite du chapitre portera sur la compréhension de son fonctionnement et les stratégies d'optimisation de cette nouvelle technologie.

1.3. Configuration d'une ADH

1.3.1. Composition, rôle et optimisation de l'ADH

L'ADH est par définition la combinaison de l'assemblage membrane-électrode (MEA) mise en contact avec un collecteur de courant. Ces composantes de bases sont :

- Le collecteur de courant permettant la circulation des électrons dans le circuit externe
- La couche de diffusion des gaz + la couche microporeuse (GDL) assurant l'apport en hydrogène par l'arrière de l'électrode et la circulation des électrons provenant de la réaction dans la couche catalytique vers le collecteur de courant.
- La couche catalytique (CC) dans laquelle la réaction se produit
- La membrane polymérique qui assure une tenue mécanique dans la cellule d'électrolyse et permet la circulation des protons venant des sites réactifs vers le compartiment cathodique.

L'agencement de ces différentes composantes de base configuration de l'ADH. Généralement caractérisée comme une électrode composite, la MEA est constituée d'une membrane électrolyte de Nafion (PEM) pressée à la surface d'une couche catalytique (CC) Pt/C-Nafion, elle-même supportée sur une couche de diffusion des gaz (GDL) constituée de carbone.

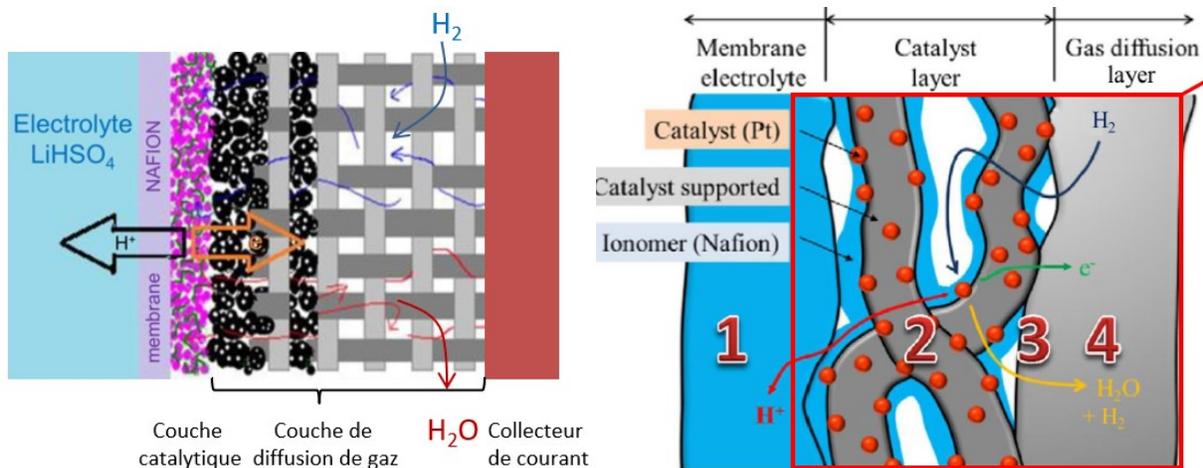


Figure 6. – Schémas d'une Anode dépolariée à l'hydrogène (ADH) et d'une membrane d'électrode assemblée (MEA)³²

Tel qu'illustré à la Figure 6, l'ADH est l'addition d'une MEA et du Collecteur de courant, puis une MEA est la combinaison d'une PEM avec la CC et une GDL.

Les composantes d'une MEA^{33, 34} ont des propriétés intrinsèques ayant un impact direct sur l'efficacité et la durabilité de celle-ci. Constitué d'un polymère (permettant le transport d'ions), d'un catalyseur (permettant la catalyse de la réaction) et d'un support à catalyseur (permettant le transport d'électrons), son fonctionnement repose sur la contribution de ces éléments opérant en synergie. Ayant chacun une influence directe sur l'efficacité de l'électrode, il est nécessaire d'acquérir une compréhension plus étayée de leurs contributions afin d'adapter et d'optimiser le système. Les principales pistes de solutions d'améliorations sont la membrane, la couche de support (GDL) et la couche catalytique.

1.3.1.1. *Membrane*

Dans la configuration de la MEA proposée, le Nafion joue deux rôles importants soit celui de membrane protectrice, séparant la partie liquide de la partie gazeuse, et celui d'électrolyte polymère permettant le transport des protons. Dans un premier temps, la présence d'une membrane assure l'étanchéité de l'électrode composite afin d'éviter l'inondation des sites réactionnels pouvant contribuer à une diminution de son efficacité. Ensuite, son second rôle d'électrolyte polymère permet le passage des ions H^+ résultant de la réaction d'oxydation, des sites réactionnels jusqu'à l'anolyte. Compte tenu de la sélectivité du Nafion pour les cations, celui-ci permettrait également de protéger les sites catalytiques des ions (Li^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^-) présents dans le système.

Ce double rôle est majoritairement assuré par la structure complexe du Nafion et fait l'objet de nombreuses études^{35, 36} quant à son influence sur la cinétique de réaction catalytique et sur le transport des espèces. Un autre paramètre important est la façon d'incorporer l'électrolyte polymère de la couche catalytique, pour assurer la circulation des ions H^+ et permet une bonne adhésion des composantes de la MEA. Il est démontré dans ces études que le Nafion influence fortement le rendement catalytique, en impactant certains paramètres tels que la dispersion et l'épaisseur de la couche catalytique. La compréhension de ces paramètres est donc importante dans l'agencement de l'électrode et pour l'optimisation de sa composition.

Le Nafion est principalement connu pour ces remarquables capacités de transport (des ions et de l'eau), sa stabilité (chimique, thermique et mécanique) ainsi que sa structure de multiphase (hydrophile et hydrophobe)³. Le Nafion est un polymère à chaîne principale perfluoré (caractérise la phase hydrophobe) et présente des séquences de chaîne latérales sulfonées (détermine le caractère hydrophile du polymère). Son squelette étant constitué de groupement C-F assure une bonne stabilité et une résistance mécanique, tandis que les groupements SO_3^- situés aux extrémités des chaînes latérales permettent la conduction des ions via les molécules d'eau ainsi qu'une perméabilité sélective. La conductivité des ions dans le Nafion est généralement définie par une combinaison de phénomènes chimiques (impliquant le transport et ses interactions avec les ions et l'eau) et structurels (tels que la morphologie, la séparation de phase, la taille des phases hydrophiles, etc.)^{3, 37, 38}. Ainsi de nombreux facteurs peuvent influencer cette conductivité et perméation. Cependant plusieurs études³⁸⁻⁴² relatent que l'hydratation est l'un des paramètres jouant un rôle clef, autant lorsqu'il s'agit du mécanisme de transport, d'interaction ionique ou de la modification structurale impliquant l'ajout de résistance aux transports (augmentation de la tortuosité). Lorsque le Nafion est hydraté, les molécules d'eau libre s'associent à la phase hydrophile du polymère faisant gonfler celle-ci et facilitant la conduction des protons grâce à la formation d'un réseau conducteur⁴³. Conséquemment, la teneur en eau présente dans le système devient un paramètre important afin d'optimiser les propriétés du Nafion dans nos conditions d'utilisation. Compte tenu de ces caractéristiques et des études déjà menées sur les PEMFCs, le Nafion est un polymère de choix.

Son optimisation peut se faire principalement en adaptant les proportions de Nafion dans la couche catalytique et en modifiant l'épaisseur de la membrane. Il a déjà été démontré dans la littérature^{35, 44-46} qu'une augmentation de l'épaisseur de Nafion (entre 0 et 8 μm) déposée sur un catalyseur de Pt/C, ne modifie pas la surface active, mais ajouterait des résistances aux transports des espèces, entraînant une diminution de la densité de courant. Néanmoins cette contribution résistive est négligeable pour des épaisseurs inférieures à 0,2 μm . Ces résultats sont en accord avec plusieurs études^{35, 47, 48} démontrant qu'une épaisseur de 0,2 μm de Nafion recouvrant les sites réactionnels dénote le passage entre une activité limitée par la cinétique et une activité limitée par le transport de masse.

Dans ce même ordre d'idée^{34, 35}, une seconde étude met en relation ce phénomène de limitation avec l'épaisseur d'une couche catalytique. Cependant, peu de recherches sont explicites sur l'influence ou les limitations de la proportion en Nafion dans la couche catalytique. Habituellement dans le domaine des piles à combustible, une valeur de 30% en teneur massique de Nafion par rapport au carbone est retrouvée⁴⁷. Il est donc important d'adapter la teneur en Nafion ajouté pour permettre un compromis optimal entre la conduction des protons et les limitations du transport des espèces aux sites catalytiques. Cette valeur étant calculée en fonction de la quantité du carbone (support), va également dépendre du ratio de Pt/C utilisé et de l'épaisseur de la couche catalytique.

1.3.1.2. Support/ Couche de diffusion de gaz

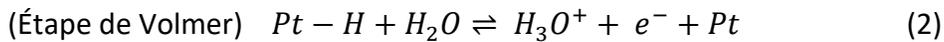
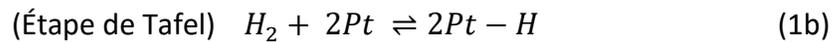
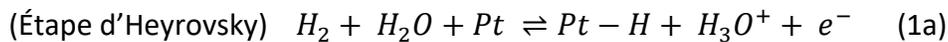
Une seconde composante de l'ADH pouvant être optimisée est la couche de diffusion de gaz (GDL)/support. Son rôle principal est de guider l'hydrogène gazeux vers les sites catalytiques et permettre le transport des électrons issus de la réaction vers le collecteur de courant. Étant donné que la GDL sert de support à la couche catalytique, celle-ci va avoir un impact sur la propriété de la couche déposée. Pour une structure et composition optimale de la GDL⁴⁹, celle-ci doit présenter : une bonne distribution des nanoparticules afin de maximiser le ratio entre la surface active et le volume; une structure poreuse assez dense permettant un accès facile aux réactants; une bonne stabilité chimique et électrochimique adaptée et une bonne conductivité électronique. Répondant à une très grande majorité de ces exigences, le noir de carbone est un matériau de choix et largement utilisé pour cette application⁵⁰. Il est principalement connu pour son excellente conductivité électronique, son accessible et son coût. Cependant, il présente une faible surface active et une stabilité limitée sur de longues périodes d'utilisation⁵¹. De nombreux travaux^{52, 53} ont été portés sur l'amélioration de ces caractéristiques, mais les bénéfices éventuels des changements restent limités.

L'une des solutions envisagées serait l'utilisation d'une GDL constituée d'une structure bicouche composée d'un matériau de support macroporeux (papier en fibre de carbone) et d'une couche microporeuse à base de noir carbone. Ainsi, les inconvénients du noir de carbone peuvent être compensés par la structure macroporeuse sur laquelle celui-ci est dispersé.

Étant donné que cette configuration de GDL (commercialisée) présente de bonnes performances dans le domaine des piles à combustible, le travail d'optimisation de l'efficacité de l'électrode sera dirigé plutôt sur la couche catalytique ou le catalyseur lui-même.

1.3.1.3. Couche catalytique- Catalyseur

Le concept d'anode dépolarisée à l'hydrogène utilise la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) pour la séparation du dihydrogène en protons et en électrons selon : $H_{2(g)} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-$; $E^0=0,00$ V. Cette réaction est très connue dans le domaine et sert de référence dans l'échelle des potentiels standard, d'où son potentiel de réaction fixé à 0 V. Dans le cas présent, le platine est utilisé comme catalyseur dans la couche catalytique et sert de support pour permettre l'adsorption du H_2 à la surface et entamer la réaction. En milieu acide, le mécanisme de réaction est décrit selon trois étapes élémentaires⁵⁴⁻⁵⁶ :



Pour la réaction d'oxydation en milieu acide, deux mécanismes sont utilisés pour décrire l'adsorption/désorption de l'hydrogène sur le Pt, caractérisé par Heyrovsky-Volmer (1a-2) ou Tafel-Volmer (1b-2).

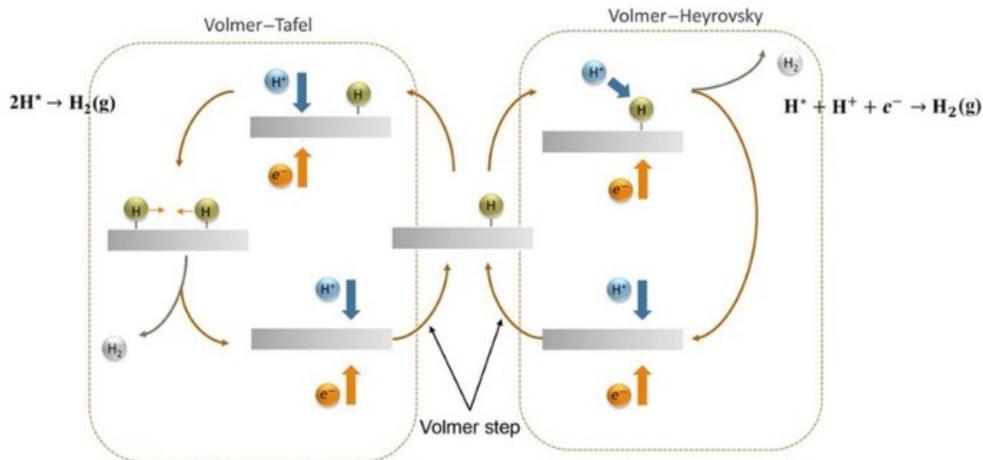


Figure 7. – Schéma des mécanismes de réaction de l'oxydation de l'hydrogène³⁰

La voie mécanistique empruntée dépend principalement du matériau de l'électrode, de la nature de l'électrolyte et du potentiel appliqué. Dans les deux cas possibles, la première étape implique l'adsorption de l'hydrogène et la seconde décrit la désorption du proton.

Le principal enjeu de la couche catalytique est d'optimiser son efficacité tout en réduisant son coût de production. Le platine est un métal noble, connu pour ses propriétés catalytiques d'exceptions et présente une résistance à la corrosion avec une stabilité intéressante. Malgré son coût plutôt élevé, de nombreux travaux^{57, 58} démontrent que le platine reste de loin le catalyseur le plus efficace pour cette réaction. Ainsi, deux approches pouvant être complémentaires sont envisagées. La première méthode serait de diminuer la quantité de platine dans l'électrode tout en gardant un objectif d'optimisation. Pour se faire, il serait question d'améliorer la proportion des sites actifs par rapport quantité de nanoparticules de platine. La seconde façon serait de substituer partiellement le platine avec un élément moins cher présentant des caractéristiques semblables.

Dans le cas présent, la démarche la plus complète permettant d'étudier ces paramètres serait de tester différentes compositions de MEA dans la cellule d'électrolyse pour une configuration et des conditions constantes. Cependant, il serait difficile d'extrapoler précisément le comportement de la couche catalytique, étant donné qu'elle peut être limitée par la configuration de la cellule en elle-même (résistance de transport de masse ou de charge, mauvaise dispersion des réactifs, etc.). Il serait donc préférable d'utiliser une approche plus fondamentale permettant d'étudier les cinétiques de réaction dans ces conditions, à l'aide d'une électrode à disque tournante (RDE).

a. Diminution du taux de Platine

Pour réaliser la première approche visant l'optimisation du ratio entre les sites actifs et la quantité de Pt, l'une des méthodes serait de diminuer l'épaisseur de la couche catalytique en venant changer le pourcentage de dispersion de Pt/C. Cette démarche initiée par un brevet en 1993⁵⁹, donne suite à de nombreux travaux^{47, 48, 60} démontrant l'avantage de cette technique.

Cependant, malgré une optimisation du taux de surface active du platine pouvant aller de 45% à 78%, cette bonification est rapidement limitée par l'homogénéité du dépôt de la couche catalytique pour de grandes électrodes. Il est donc important lors de l'optimisation de ce paramètre, de considérer les extrêmes de la dispersion du Pt/C et l'épaisseur de la couche catalytique suivant les limitations du système.

b. Alliages de platine

Finalement, la deuxième grande stratégie consiste à diminuer l'utilisation du platine en l'alliant avec un autre élément ou catalyseurs non noble. Un des paramètres importants dans le choix du catalyseur est sa résistance à la dissolution et sa stabilité en milieu très acide. Par exemple, les métaux de transition comme le fer ou le cobalt purs sont généralement à proscrire⁶¹. Ensuite, de nombreux alliages ont été testés en associant le platine avec le ruthénium^{62, 63}, le palladium^{64, 65}, l'iridium⁶⁶, etc. Pour la réaction de l'oxydation de l'hydrogène, le matériau présentant l'activité la plus intéressante après le platine, est le palladium. Des études de RDE combinées à un travail de modélisation présentent pour le palladium une cinétique de réaction légèrement plus lente que le platine, privilégiant ainsi une réaction en deux étapes de type Heyrovsky–Volmer⁶⁵. Cependant, l'utilisation seule du palladium ne semble pas réalisable, étant donnée sa faible activité. Les différents travaux portés à l'égard d'un éventuel alliage Palladium-Platine démontrent de bonnes performances catalytiques et une réduction satisfaisante du coût des électrodes. Cependant, les raisons pour lesquelles ces performances sont maintenues malgré la diminution de la quantité de platine ne demeurent pas totalement élucidées. En effet, il est possible que la quantité minimale requise pour réaliser la réaction ne soit simplement pas atteinte et n'impacterait donc pas les performances de l'électrode.

1.3.1.4. *Composition et optimisation*

Dans ce même ordre d'idée, une étude préalable des limitations et des phénomènes se produisant dans la couche catalytique serait nécessaire. Compte tenu du manque de littérature dans nos conditions d'utilisation, il est préférable de commencer par la première approche en faisant varier les proportions de la composition de la couche catalytique.

Ce travail d'optimisation des composantes de l'électrode est non seulement efficace pour la compréhension et l'amélioration de la technologie d'anode dépolarisée, mais peut également être transposable pour l'optimisation de la couche catalytique. La couche catalytique est aussi composée d'un catalyseur, d'un conducteur électronique et conduction ionique opérant en synergie pour permettre la réaction. L'oxydation de l'hydrogène se produit plus précisément au point triple, localisée à l'intersection entre le Nafion (utilisé comme liant), le platine supporté par le carbone (assurant le transfert/ transport d'é) et la couche microporeuse (permettant l'arrivée du H₂).

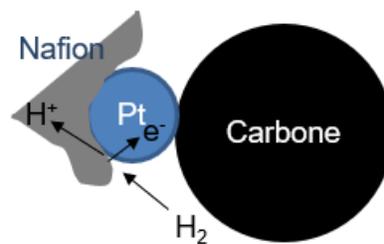


Figure 8. – Représentation du point triple dans la couche catalytique

Ainsi, la densité de réaction ne dépend pas exclusivement de la quantité de Pt, mais plutôt du nombre de site actif disponible présent dans cette configuration. Il est donc important d'employer une stratégie afin de maximiser les points de contact entre ces trois phases. L'optimisation de la performance globale doit alors considérer ces trois grandes fonctions essentielles.

1.4. Présentation et Organisation du Projet

1.4.1. Objectifs du projet

Les objectifs principaux du projet consistent à augmenter l'efficacité de la production d'hydroxyde de lithium tout en réduisant les coûts énergétiques y étant associés. Comme piste de solution permettant l'atteinte de ces objectifs, la substitution de l'anode DSA-O₂ pour une ADH et la réutilisation de l'hydrogène produit par le procédé à la cathode sont proposées.

Ainsi, les performances de l'électrolyse du sulfate de lithium en hydroxyde de lithium seront étudiées et optimisées par l'entremise de cette nouvelle technologie d'électrolyse comportant une anode dépolarisée à l'hydrogène (ADH).

Jusqu'à présent, aucune littérature n'a encore fait état d'études sur l'électrolyse du sulfate de lithium à l'aide d'anodes dépolariées à l'hydrogène. L'entreprise partenaire ayant testé le concept in situ, démontre certaines problématiques importantes, notamment: l'inondation des sites catalytiques dans l'ADH et la surtension élevée à haute densité de courant. Ainsi, faisant appel à l'expertise complémentaire des partenaires suivants : Centre National de Recherche du Canada (CNRC); Centre National en Électrochimie et Technologie environnementale (CENETE) et Université de Montréal (UDEM), la réalisation du projet doit permettre une avancée conséquente d'un point de vue scientifique, économique et environnemental.

La réussite de l'étude s'appuie sur l'optimisation de trois éléments : le banc de test R&D, la cellule d'électrolyse et l'électrode (l'ADH). Ces trois aspects sur lesquels porte l'étude seront abordés en deux tâches distinctes.

1. La première tâche portera sur l'acquisition d'une compréhension des ADHs permettant la conception d'une cellule d'électrolyse à l'échelle laboratoire et d'établir une ADH de référence.
2. Ensuite, la deuxième tâche sera consacrée au développement de nouveaux matériaux avancés pour la fabrication d'une ADH optimisée. L'objectif de cette seconde étape consiste à identifier les paramètres ayant le plus d'impact sur la performance et l'efficacité de l'électrolyse équipée d'une ADH visant à orienter le développement de composantes plus performantes (optimisation).

1.4.2. Organisation de l'étude

Dans le cadre de ce mémoire, une attention plus particulière sera apportée pour la deuxième tâche de compréhension et de développement. Pour parvenir à ces objectifs, la recherche proposée se décompose en deux aspects, l'un plutôt appliqué et l'autre une étude fondamentale.

L'aspect plus fondamental du projet consiste à approfondir nos connaissances sur le mécanisme et les limitations de la réaction se produisant à l'ADH. Cependant, étant donné les différents facteurs influençant son fonctionnement, il est difficile de discerner les contributions qui peuvent impacter directement la réaction. Entre autres, le banc de test conçu à cet effet présente de nombreux paramètres de variations, d'inconnus et de phénomènes pouvant varier lors des tests.

Il est donc difficile de définir l'impact réel de la couche catalytique et l'efficacité de la réaction dans ces conditions d'utilisation, si elle n'est pas étudiée de manière plus précise ou comparée à ce qui a été fait dans la littérature.

Ainsi, une étude préalable de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) dans des conditions finement contrôlées est réalisée en utilisant une électrode à disque tournant. Cette technique permet de s'affranchir des effets résistifs et du transport des espèces, en isolant la contribution cinétique de la réaction.

1.4.2.1. Étude RDE (Rotating disk electrode) : Principe et avantage de la technique

Le premier objectif de l'étude présentée dans ce mémoire consistera donc à étudier l'influence du sulfate de lithium en milieu acide sur la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène sur une surface de Pt.

Le principe de cette méthode d'analyse consiste à utiliser une électrode de travail hydrodynamique (RDE) afin d'imposer une convection suffisante pour permettre la déconvolution des paramètres du transport de masse (caractérisant le milieu d'étude) et ceux de la cinétique de réaction. L'analyse RDE est un outil puissant qui utilise différentes relations telles que Koutecky-Levich et les représentations de Tafel pour une étude approfondie de tout changement et l'impact sur la réaction. (Pour une description plus détaillée du principe et de la méthode d'analyse, voir section 2.1.1.1)

Dans le cadre du projet, la RDE est une technique de choix afin d'évaluer la variation et les limitations du milieu réactionnel pour une configuration d'électrode se rapprochant de l'ADH.

Jusqu'à présent dans la littérature, la HOR a été étudiée dans des milieux acides (H_2SO_4)^{35, 44, 45, 55, 56}, d'autres basiques (KOH)⁶⁷ ou en présence de sel (K_2SO_4)⁶⁸, mais n'a jamais été réalisée pour une concentration de sulfate de lithium. Cette étude assure dans un premier temps la faisabilité de la réaction dans ces conditions et fait l'objet d'un premier article. Une fois établie, cette même analyse est réitérée pour une configuration d'électrode composite Pt/C-Nafion similaire à l'architecture de l'ADH.

Comparativement à celles déjà répertoriées, cette configuration d'électrode est constituée seulement de la couche catalytique (sans la membrane recouvrant la surface), de sorte à inonder les sites réactionnels et observer l'influence directe de chaque paramètre sur la réaction. Cette analyse complémentaire permet d'établir le profil de la cinétique et d'étudier les mécanismes de réaction.

Suivant certaines approximations ces résultats de RDE peuvent ensuite être transposés à la réalité des ADHs en tenant compte de la quantité de platine ajoutée (qt_{Pt}) et de son efficacité estimée (ϵ_{Pt}) selon :

$$j_{k_{Pt}} = j_{k_{ADH}} \times \frac{1}{\epsilon_{Pt}} \times \frac{1}{qt_{Pt}} \times \frac{1}{\text{aire du Pt}}$$

L'efficacité (ϵ_{Pt}) correspond au pourcentage de la surface électrochimique active du platine en fonction de celle initialement ajoutée dans la couche catalytique. Dans les conditions utilisées sur le banc de test, la densité de courant imposée à l'ADH ($j_{k_{ADH}}$) est de $400 \text{ mA.cm}^{-2}_{Pt}$. Ainsi, en utilisant les représentations de Tafel défini avec les analyses RDE (η vs $j_{k_{Pt}}$) et en déterminant la densité de courant à la surface de platine ($j_{k_{Pt}}$) d'une ADH, on obtiendrait la surtension « théorique » de fonctionnement. Cette surtension dite théorique correspondrait à l'énergie potentielle d'activation pour effectuer la réaction dans nos conditions. Celle-ci étant exempte de toute contribution résistive et du transport des espèces, servirait de référence pour la compréhension et l'optimisation du procédé. La différence entre ces deux valeurs peut être associée à plusieurs contributions, telles que la résistance de la membrane, la résistance du compartiment de l'anolyte, les résistances de contact ou d'autres effets comme le transport des espèces et l'accès aux sites réactionnels.

Néanmoins, des hypothèses et approximations sont prises en considération, pour justifier l'adaptation des résultats RDE aux conditions de fonctionnement d'une ADH. En réalité, les deux systèmes à l'étude ne sont pas totalement équivalents (arrivée de l'hydrogène aux sites réactionnels et présence d'une membrane de Nafion protégeant la couche catalytique).

1.4.2.2. Optimisation de la couche catalytique

Finalement, l'aspect appliqué de l'étape de développement et optimisation donne lieu au deuxième aspect de l'étude présentée dans ce mémoire. Celui-ci entraîne à des fins pratiques la conception et caractérisation de nouveaux matériaux ou agencements pour la fabrication d'ADH. Afin d'acquérir une meilleure compréhension des liens entre la structure des matériaux, leurs propriétés et l'impact sur la performance de l'électrode, plusieurs configurations de MEA (illustrées à la figure 9) seront étudiées. Comme démontré précédemment dans la littérature^{23, 25, 27, 39, 59}, les composantes d'une MEA ont des propriétés intrinsèquement liées ayant un impact direct sur l'efficacité et la durabilité de celle-ci. Ainsi, dans le but de réaliser efficacement cette optimisation, différentes compositions de couche catalytique seront testées par l'entremise d'un plan d'expérience, visant à faire varier les proportions de carbone, de platine et du Nafion.

Plan d'expérience

L'utilisation d'un plan d'expériences est un outil puissant permettant de renforcer toute étude cherchant à optimiser un processus ou configuration, en variant les paramètres d'entrées avec un nombre minimal d'expériences à réaliser⁶⁹⁻⁷². Comparativement à l'approche conventionnelle qui consiste à modifier un seul paramètre à la fois, celui-ci permet d'avancer plus sûrement et d'obtenir rapidement les meilleurs résultats possibles.

Cette méthode d'expérimentation présentant de nombreux avantages, correspond tout à fait au besoin de l'étude. Effectivement, considérant la configuration de l'électrode et le manque de littérature à ce sujet, de nombreux tests seraient requis pour atteindre ce niveau de compréhension et d'analyse. Lors de la conception du plan d'expérience, l'étape clef consiste à choisir un modèle de plan adapté aux nombres de variables et aux types de réponses désirées.

Dans le cas présent, l'obtention d'une composition optimale de la couche catalytique et d'une modélisation des phénomènes étudiés est souhaitée, permettant de définir le degré de corrélation et la dépendance de chaque facteur. Finalement, il est important de prendre en considération que la réalisation de ce plan d'expérience est utilisé à titre qualitatif, compte tenu de l'utilisation d'un banc de test artisanal (décrit à la section 2.2.1.1) pouvant évoluer dans la durée du plan d'étude.

1.4.3. Développement du mémoire

Le cheminement de cette étude sera réparti en 3 autres chapitres distincts. À la suite de cette introduction générale, le chapitre 2 détaillera les aspects expérimentaux et le principe des techniques d'analyse utilisées.

Ensuite, le chapitre 3 portera sur une étude fondamentale de la réaction d'oxydation de l'hydrogène dans les conditions à l'étude. Cette étude fondamentale de la réaction sera présentée sous forme d'article, comprenant l'étude de l'effet du sulfate de lithium sur la HOR pour une électrode de platine. Ce chapitre mettra en avant les paramètres et interactions limitantes pour la réaction se produisant à l'ADH.

Compte tenu de la complexité de la configuration de l'électrode ADH, le chapitre 4 présentera une étude réalisée à partir d'un plan d'expérience visant à optimiser la composition de la couche catalytique. Ce dernier chapitre permettra une meilleure compréhension des interdépendances et l'importance des éléments de la couche catalytique, en proposant une composition favorisant de meilleures performances. Ce travail se terminera par une conclusion générale, qui servira également à ouvrir quelques perspectives.

Chapitre 2 – Méthode et Principes

Dans ce chapitre, il est question de définir et expliquer les différentes techniques, méthodes et appareils utilisés dans l'ensemble de cette étude. Étant rédigé par article incluant un chapitre supplémentaire, les prochaines sections seront divisées en deux parties majeures soit l'une consacrée à l'étude cinétique de l'HOR (Chapitre 3) et la deuxième sur l'optimisation d'une ADH sur le banc de test (Chapitre 4).

2.1. Étude de la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR)

Dans le but de développer la conception d'une cellule d'électrolyse membranaire comportant une ADH, l'étude des phénomènes se produisant dans le compartiment anodique est étudiés. Pour se faire, les paramètres électrochimiques décrivant la réaction d'oxydation de l'hydrogène (HOR) se produisant à l'anode sont évalués à l'aide d'une électrode à disque tournant (RDE). Cette étude, plutôt fondamentale, a pour but d'étudier l'influence des conditions auxquelles est soumise la réaction sur la cinétique de HOR dans H_2SO_4 . Tel que reporté dans la littérature^{34, 51, 65}, étant une réaction très rapide en milieu acide, celle-ci peut être plus facilement l'impactée par la présence d'une couche catalytique et du sulfate de lithium. Pour l'étude complète d'une réaction électrochimique, il est important de prendre en compte les deux paramètres englobant la réaction, soit le transport des espèces chimiques et le transfert d'électron à l'électrode. Ayant chacun une contribution sur la cinétique globale de la réaction, examinons l'influence mutuelle de ces phénomènes. Le transport de matière est associé à la conduction et mobilité des espèces, permet l'approvisionnement et l'évacuation de celles-ci à la surface de l'électrode. Afin de se rendre aux sites réactionnels, il existe principalement 3 modes de mode de transport défini par la convection, la migration et la diffusion. L'aspect cinétique de la réaction quant à elle, se traduit par le transfert de charge à l'interface. Ces deux phénomènes, de nature et vitesse différentes, interviennent au cours de la réaction. Dans le cas où, la diffusion seule ne permet pas le renouvellement des espèces électroactives à la surface de l'électrode suffisamment rapidement, l'obtention du régime de diffusion stationnaire passe par l'établissement d'un mouvement de convection.

Ainsi, l'utilisation d'une électrode à disque tournant est une solution intéressante afin de contrôler la diffusion de sorte que le transport de matière ne soit plus un phénomène limitant sur la réaction.

En effet, la rotation de l'électrode permet l'induction d'un flux continu d'analyte à la surface d'électrode afin d'obtenir un régime stationnaire contrôlé. L'atteinte d'un régime stationnaire implique un état de renouvellement continu au voisinage de l'électrode permettant d'établir un équilibre entre la consommation et le renouvellement des espèces. Par conséquent, pour un système où le transport du réactif peut être limitant par rapport à la vitesse de la réaction, tel le cas échéant, il est important d'atteindre cet état. Dans le but d'étudier l'influence de ces phénomènes sur la cinétique de l'oxydation de l'hydrogène, la voltampérométrie cyclique et la RDE sont utilisées.

2.1.1. Conditions expérimentales

2.1.1.1. Montage et appareillage électrochimique

Le montage électrochimique utilisé est présenté à la Figure 9. Celui-ci est composé d'une cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 200 mL, incluant une entrée supplémentaire pour l'arrivée d'azote ou de l'hydrogène. Un volume de 130 ml d'électrolyte est ajouté à la cellule électrochimique où celui-ci subit un processus de dégazage sous azote permettant la désoxygénation du solvant.

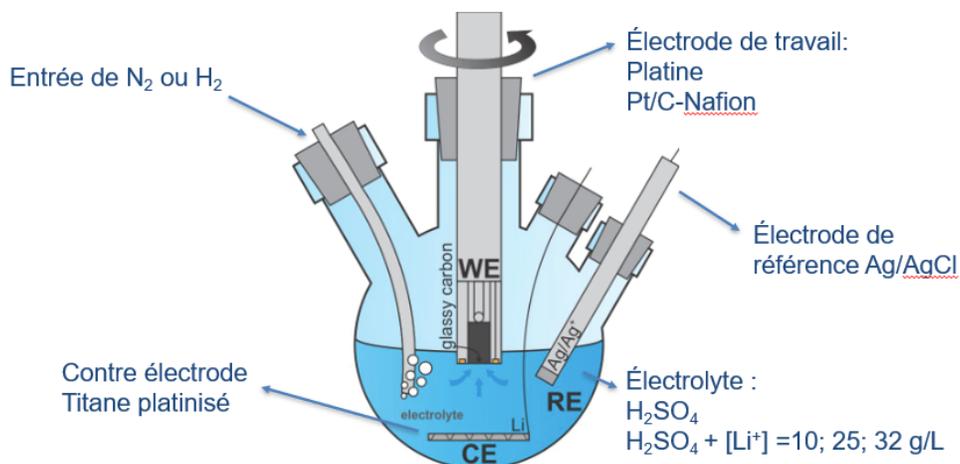


Figure 9. – Schéma du montage électrochimique à trois électrodes utilisé

Ce dispositif est constitué d'une partie électronique, comprenant un appareil permettant le contrôle, l'imposition et la mesure de paramètres électriques, ainsi qu'une partie dite « chimique » caractérisée par le milieu réactionnel (électrodes, cellule, moteur externe permettant la rotation)⁵. Il existe deux catégories d'électrodes, les électrodes indicatrices (ou de mesure) et les électrodes de références. Un montage à trois électrodes est généralement composé d'une électrode de référence (RE), d'une électrode de travail (WE) et d'une contre-électrode (CE).

L'électrode de référence choisie doit présenter des caractéristiques lui permettant de garder un potentiel constant indépendamment du courant. Celle-ci est généralement composée d'un métal (M) et d'un sel du même métal insoluble ($MX_{(s)}$), plongé dans une solution saturée en ions (X^-) correspondant au couple utilisé. Généralement, l'ion X^- utilisé est un halogène de sorte à former un composé insoluble lorsqu'il est plongé dans une solution saturante de ce même ion. L'électrode de référence choisie pour cette étude est l'électrode au chlorure d'argent de forme : $Ag_{(s)} | AgCl_{(s)} | KCl_{(s)}$. La valeur du potentiel d'équilibre, pouvant évoluer entre les expérimentations, est vérifiée et ajustée avant chaque série de mesures.

L'électrode de travail est l'électrode à laquelle se produit la réaction d'intérêt et dont le potentiel y est contrôlé par rapport à l'électrode de référence. Les électrodes de travail sont généralement constituées de deux classes de matériaux, les métaux nobles tels que le platine, l'argent, le palladium ainsi que des matériaux représentés sous certaines formes de carbone tels que le graphite ou le carbone vitreux. Dans la présente étude, deux électrodes de travail hydrodynamique (RDE) sont utilisées soit une électrode de platine et une électrode de carbone vitreux, où une couche catalytique y est déposée. Elles sont toutes deux constituées d'une partie métallique (Pt ou C vitreux) de 5 mm de diamètre, introduite dans un embout de Teflon (matrice isolante) de forme cylindrique. La surface géométrique en contact avec l'électrolyte est égale à $19,6 \text{ mm}^2$. L'électrode est ensuite insérée dans un moteur externe permettant la rotation de celle-ci à une vitesse angulaire $\omega = 2\pi f$, où f est le nombre de tours en rpm (rotation par minute) tel que démontré à la figure 12.

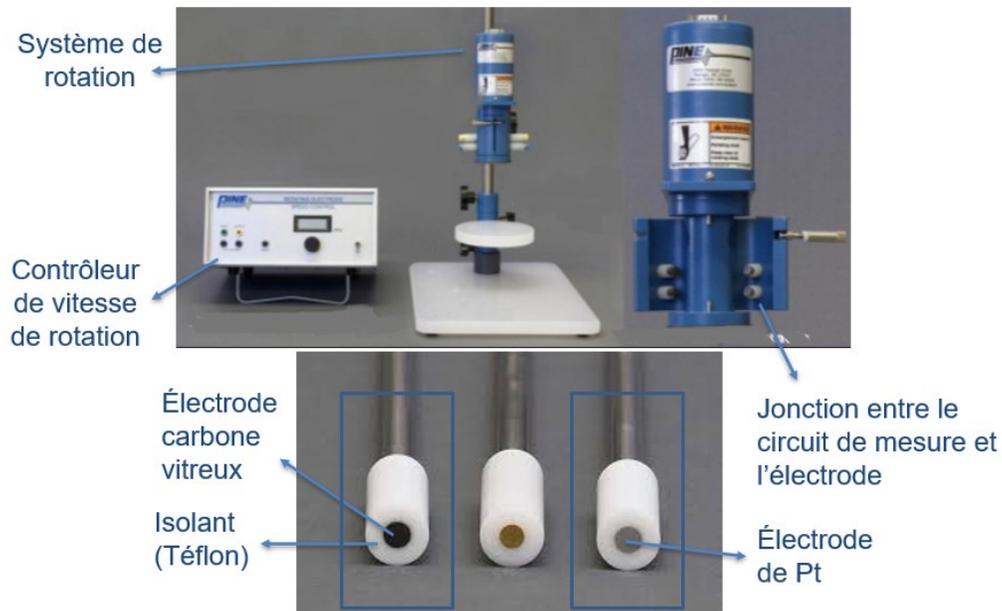


Figure 10. – Présentation du dispositif complet et des électrodes à disque tournant utilisées pour l'étude RDE²⁹

La contre-électrode quant à elle assure la fermeture du circuit en permettant le passage du courant traversant la surface de l'électrode de travail, sans passer par l'électrode de référence. Ainsi, elle joue un rôle symétrique à celui de l'électrode de travail. La contre-électrode utilisée, le cas échéant, est composée d'une plaque de titane platinisé ayant une surface nettement supérieure à celle de l'électrode de travail. La position et la distance entre les électrodes sont importantes afin de garder une homogénéité des lignes de courant et de minimiser la chute ohmique⁷³.

Les trois électrodes sont connectées à un potentiostat (Biologic SP300), assurant le contrôle de la différence de potentiel (entre la WE et la RE) ainsi que la mesure du courant traversant le circuit (entre la WE et CE). Les mesures électrochimiques et les paramètres d'imposition sont ensuite administrés par le logiciel EC-lab.

2.1.1.2. Description du milieu d'étude et préparation de l'électrode

a. Préparation des solutions électrolytiques

L'ensemble des mesures électrochimiques de l'étude ont été effectuées dans une solution d'acide sulfurique 0,1 M, où une certaine concentration de sulfate de lithium est ajoutée. Les 4 différents électrolytes étudiés sont préparés à partir d'une solution de 98 % H₂SO₄, dilué dans de l'eau ultrapure (eau ne contenant que des molécules H₂O et des ions H⁺ et OH⁻). Selon la concentration en lithium requise soit [Li⁺] = 10 ; 25 ou 32 g L⁻¹, une quantité correspondante de Li₂SO₄ anhydre est ajoutée à la solution. Ces concentrations d'analyte ont été choisies permettant l'étude d'un environnement sans lithium, faiblement lithié, fortement lithié et à concentration saturante de celui-ci. Afin, d'obtenir un milieu réactionnel contenant seulement les analytes d'intérêts, la solution est constamment dégazée sous azote, ou hydrogène lors de la réaction.

Il est également important de noter que l'ajout d'ion lithium vient modifier différents paramètres influençant la réaction tels que l'activité, la viscosité, la diffusion des espèces ou encore conductivité/résistance de la solution. La variation de ces paramètres est ainsi quantifiée et corrigée pour permettre une étude fiable et reproductible. Étant donnée l'évolution de ces valeurs, avant et après chaque série de mesure la chute ohmique, le domaine d'électro activité et la surface active de l'électrode sont définis.

b. Protocole de préparation d'électrode Pt et Pt/C-Nafion

Le processus d'adsorption/désorption de l'hydrogène sur le platine étant dépendant de l'état de la surface de l'électrode, un processus de polissage mécanique est requis afin d'obtenir une surface lisse, exempte de toutes particules ou oxydes. Chacune des électrodes sont polies avec une solution contenant une poudre d'aluminium 0,05 µm pour améliorer la reproductibilité de l'état de surface. L'électrode de Pt est ainsi prête pour utilisation. Pour l'électrode de Pt/C, le dépôt de la couche catalytique est réalisé la veille (minimum de 8 h) dans le but d'assurer un séchage complet évitant toute perte de matière une fois en solution.

La préparation de l'encre nécessite de nombreuses étapes incluant la sonication et le mélange mécanique à haute vitesse, afin d'obtenir une dispersion homogène des nanoparticules et de la couche catalytique.

La suspension aqueuse de catalyseur de $15,5 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ est préparée en mélangeant 3,4 mg de nanoparticules de Pt/C (40 % de platine sur Vulcan XC-72R) à 2 ml d'eau DI, 3 ml d'isopropanol et 35 μl de solution de résine perfluorée de Nafion (Sigma-Aldrich, 5 wt. % d'alcools aliphatiques et l'eau). Ensuite, un aliquot de 10 μL de la dispersion est déposée à la surface du carbone vitreux préalablement monté sur le socle de rotation retournée. L'encre est séchée à température ambiante et maintenu à une rotation de 50 rpm pour une durée de 30 min, avant d'être protégée et mise à sécher pour la nuit. Cette étape permet l'homogénéisation du dépôt et assure un recouvrement total de la surface du disque de l'électrode.

Une nouvelle encre est préparée entre chaque changement de concentration à l'étude. Pour permettre la validation des résultats, un minimum de trois ou quatre expériences de même concentration sont réalisées, tout dépendant de l'état du dépôt. Effectivement, la conservation de l'encre entraîne une légère agglomération des particules. Ainsi avant chaque expérimentation l'encre est remélangée et passée au bain sonore 15 min.

c. Observation de la couche catalytique

Pour donner suite aux étapes de dépôt et séchage, la surface de l'électrode est observée en microscopie optique afin d'évaluer l'homogénéité, le recouvrement et la régularité de la couche catalytique.

Une fois l'expérimentation terminée, une deuxième observation au microscope est nécessaire pour étudier les possibles pertes ou modifications de surface provoquée par la rotation de l'électrode. Effectivement, l'utilisation d'une RDE génère un écoulement hydrodynamique de l'analyte à la surface de l'électrode, venant créer une force de frottement principalement localisée au centre, diminuant graduellement vers l'extérieur de celle-ci (voir représentation Figure 11).

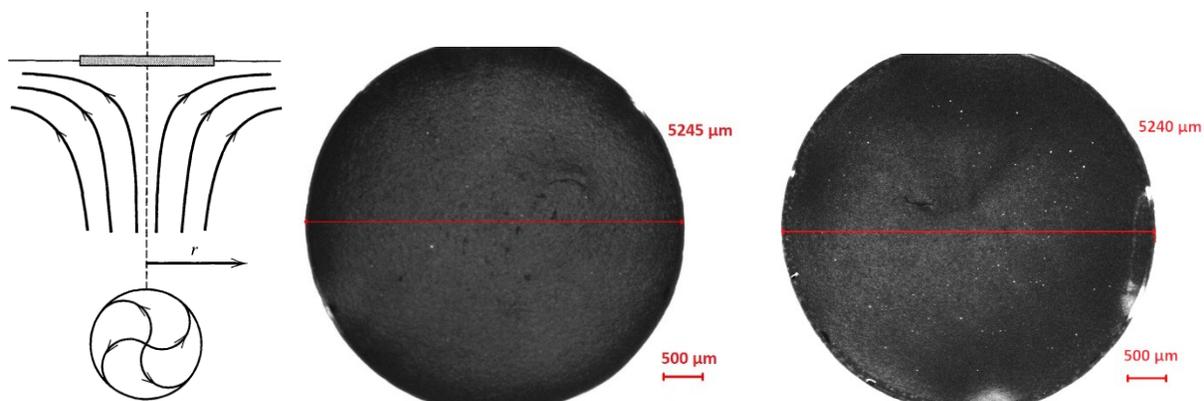


Figure 11. – Schématisation de la force de frottement et image d'un dépôt de Pt/C + Nafion avant (centre) et après (droite) les mesures électrochimiques⁵

La microscopie optique est une technique de caractérisation permettant la visualisation de certaines propriétés structurales d'une surface étant imperceptible à l'œil nu⁷⁴. Le microscope optique est un système muni d'une lentille oculaire et de différents objectifs permettant le grossissement d'un objet, basé sur les interactions entre la lumière et la surface de celui-ci. Ainsi, il est possible d'observer la microstructure de la couche catalytique avant et après test.

2.1.1.3. *Prise de mesure et traitement de données*

Une fois les différentes étapes du montage et de la préparation du milieu réactionnel réalisés, la prise des mesures électrochimique et le traitement de données sont brièvement décrits afin d'illustrer les corrections apportées pour une analyse rigoureuse de l'étude.

a. Prise de mesure

Une fois le montage en place, la première étape consiste à définir le domaine d'électroactivité de l'électrolyte. Celle-ci nécessite le balayage du potentiel ($v=100 \text{ mV.s}^{-1}$) à une vitesse de rotation de $1000 \text{ tours.min}^{-1}$, commençant par une plage de potentiel de 1,23 V, jusqu'aux murs d'oxydation et de réduction de l'eau en milieu acide.

La détermination du mur de réduction de l'eau est très importante puisqu'elle génère la formation de H_2 susceptible de nuire à l'exactitude de mesure de la réaction de l'oxydation de l'hydrogène.

Par la suite, la chute ohmique est déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique potentielle, afin de corriger le potentiel mesuré. Cette chute de potentiel, influencée par la conductivité de l'électrolyte ainsi que la distance entre la RDE et l'électrode de référence, correspond à la résistance du système à laisser circuler le courant traversant la cellule. Cette correction effectuée suivante, $E = E_{mesuré} - RI$, est nécessaire pour permettre la reproductibilité et la comparaison des résultats entre différentes conditions et systèmes utilisés. Toujours dans la même optique, la normalisation des résultats est effectuée par la détermination de la surface active de l'électrode (ECSA) mesurée sous N_2 dans H_2SO_4 . L'ECSA, étant la surface de platine disponible pour la catalyse de la réaction (adsorption/désorption des H^+), est également calculé afin de mesurer l'efficacité des électrodes et l'effet de la présence des ions lithium sur celle-ci. Ainsi, une voltampérométrie cyclique (VC) est enregistrée à $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans une solution saturée en N_2 pour une rotation d'électrode de $1000\text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$.

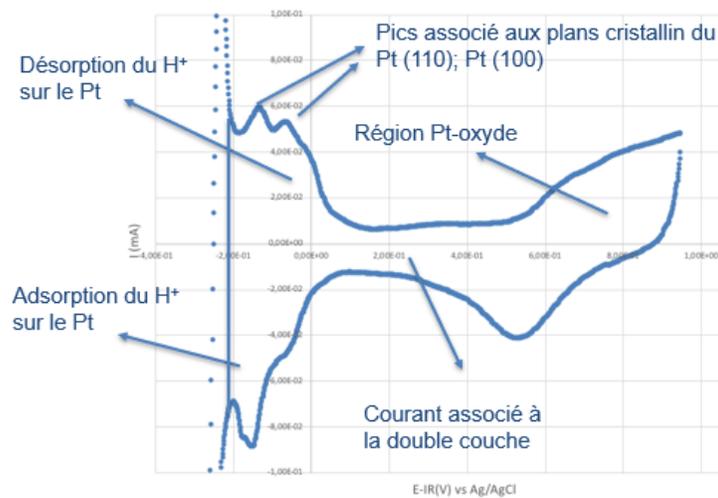


Figure 12. – Voltampérométrie cyclique d'une surface de Pt dans 0.1M de H_2SO_4 sous N_2 .

La figure 12 démontre les différents phénomènes électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode de Pt lors de l'application d'un potentiel.

L'intégration de l'air sous le pic d'adsorption/ désorption de l'hydrogène moins la contribution du courant de la double couche, permet de calculer l'ECSA selon :

$$ECSA_{cm^2_{Pt}} = \frac{A(V\cdot A)}{v(V\cdot s^{-1})\cdot \sigma(C\cdot cm_{Pt}^{-2})} \quad (3)$$

Où σ est la densité de charge surfacique du Pt ($210 \mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$)^{65, 75}, v la vitesse de balayage (0,02 V/s) et A l'aire sous la courbe (V·A). Ainsi, l'efficacité de l'adsorption/désorption d'hydrogène sur la surface du Pt, est définie par le ratio de l'ECSA calculé et la surface géométrique de l'électrode où la quantité de Pt déposés. Pour une électrode de Pt, l'efficacité est exprimée en $\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{electrode}}$, cependant pour l'électrode de Pt/C+Nafion celle-ci est définie par $\epsilon = \text{cm}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}}^{-1} / \text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}_{\text{electrode surface}}$, avec une aire de surface de Pt théorique de $550 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Dans le cas d'une électrode composite (Pt/C-Nafion), étant donnée la présence du dépôt d'une couche catalytique, la surface active varie entre chaque test et lors de l'expérience. Ainsi, l'obtention d'un voltamogramme sous N_2 dans H_2SO_4 est effectuée en début et fin de test pour déterminer et corriger cette évolution de la surface.

Par conséquent, contrairement à l'électrode de Pt où physiquement la surface d'électrode demeure inchangée, l'électrode Pt/C nécessite une étape supplémentaire pour les électrolytes contenant du sulfate de lithium. Étant donné que la surface active est calculée sous H_2SO_4 et que celle-ci est différente avec l'ajout des Li^+ , une série de mesure incluant l'ECSA et l'étude de la réaction aux différentes vitesses de rotation dans H_2SO_4 sont réalisées avant l'ajout des Li^+ . L'ajout de cette étape permet d'observer une diminution de la perte de matière associée à la rotation pour l'électrolyte contenant des ions lithium. Par la suite, cette même VC enregistrée sous N_2 est utilisée pour corriger le courant mesuré sous H_2 et d'isoler le courant associé au transfert de charge à la surface de l'électrode. Autrement dit, il est question de soustraire la contribution du courant capacitif, associé à la répartition des charges électriques dans la double couche, au courant faradique correspondant à la réaction d'oxydation.

Ensuite, l'étude de la réaction sous H_2 est effectuée pour des vitesses de rotation de 1000, 1600, 2200, 2800 et 3400 rpm, afin de déterminer la limitation des paramètres associés à l'épaisseur de la couche de diffusion limite. Les VC sont d'abord enregistrées à une vitesse de balayage de 100 mV/s pour effectuer un léger conditionnement et décapage de la surface de Pt. Et sont ensuite réalisées à une de vitesse plus lente soit de 20 mV/s. Finalement, pour l'électrode de Pt/C, une dernière VC est enregistrée dans H_2SO_4 sous N_2 , permettant l'obtention de l'évolution de la surface active.

b. Traitement de données

L'étude cinétique d'une réaction par RDE est une technique qui demande une très grande minutie autant dans l'analyse de données, qu'expérimentalement. Ainsi, de nombreuses expériences ont été tout d'abord réalisées dans le but d'acquérir une certaine habileté. Et finalement, une fois que les différents ajustements sont effectués, des triplicatas ont été obtenus pour chaque électrode et concentration $[Li^+]$ soit 0, 10, 25, 32 g L⁻¹. Conséquemment, les résultats présentés dans les graphiques de Koutecky-Levich et Tafel, correspondent à une moyenne des tests effectués et sont normalisés.

2.1.2. Techniques électrochimiques

2.1.1.1. Voltampérométrie cyclique : principe-analyse

Cette technique, permettant de définir la signature du système électrochimique, consiste à mesurer l'évolution du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode, par l'imposition d'une rampe de potentiel E , entre l'électrode de travail et la référence. Cette variation de potentiel est appliquée à une vitesse de balayage constante, partant d'un potentiel auquel aucune réaction n'a lieu, passant ensuite par le potentiel redox à l'étude. L'utilisation d'une RDE définie précédemment permet de mettre en relation le courant mesuré et la variation de la vitesse de rotation de l'électrode. La rotation de celle-ci, induisant un flux continu et contrôlé de l'analyte, enlève toute contribution du transport afin d'étudier la cinétique de réaction. La représentation d'un voltampérogramme hydrodynamique de la réaction H_2 à une rotation donnée, met en illustration les trois régions pouvant être définies par la cinétique, la diffusion ou la combinaison de ces deux facteurs.

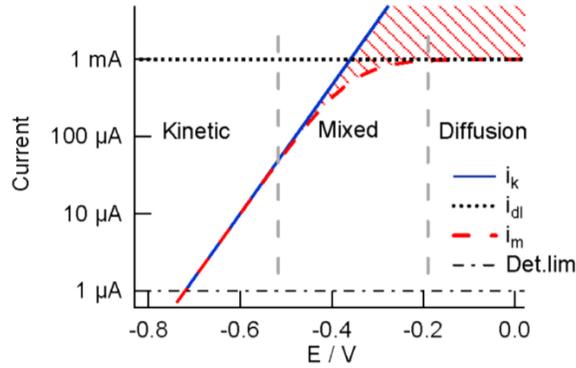


Figure 13. – Exemple de voltampérogramme hydrodynamique montrant la coexistence des différents courants mesurés lors de l'étude d'une cinétique de réaction par RDE⁷⁶

L'existence de ces domaines, régie par la contribution de ces différents courants (cinétique et de diffusion), permet la déconvolution de ces paramètres par l'équation de Koutecky-Levich (K-L) (éq.4)^{29, 73}.

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_{Tm}} \quad (4)$$

Où i_k correspond au courant cinétique en l'absence de l'effet du transfert de masse, i_{Tm} défini le courant limité par le transport des espèces et i_m le courant mesuré.

Par souci de clarté, puisque de nombreux paramètres et changements sont à l'étude, la contribution du transport de masse sera interprétée par les pentes de K-L et la contribution cinétique variant avec le potentiel, sera étudiée par les pentes de Tafel. Pour sa part, la représentation de Tafel met en évidence la relation entre le logarithme de la densité de courant J et la surtension η . Dans la suite de l'étude, seuls les termes anodiques seront exploités afin de simplifier ces représentations graphiques.

a. Étude des paramètres associés au transport de masse

L'équation (éq.5) permettant de définir le flux, caractérisé comme la quantité de matière traversant l'interface par unité de temps, met en relation les différents modes de transport des espèces faisant paraître ces 3 termes correspondants.

$$J = \frac{n_{molécule}}{\Delta t} \cdot \frac{1}{A} = - \sum_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - \left(\frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \sum_k z D_k C_k + v_f \sum_k C_k. \quad (5)$$

Le premier terme définit le transport par diffusion par la représentation de la première loi de Fick. Celle-ci exprime l'existence d'une relation linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration. Le deuxième terme représente le flux dû à la migration des espèces sous l'action d'un champ électrique. Il est considéré comme étant de contribution négligeable en présence d'autres modes de transports. Finalement, le dernier terme intervient seulement lorsqu'un mode de convection est imposé, correspond au mouvement de l'ensemble du système pour une vitesse v_f . Toutes les études du transport des espèces, font également intervenir la deuxième loi de Fick. Étant la dérivée de la première loi de Fick, elle permet l'étude de la variation de concentration dans le temps en fonction du gradient de concentration. En d'autres termes, elle exprime la variation de matière entre les flux sortants et entrants, prenant en compte la conservation de la matière.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\nabla^2 C - v_f \nabla C; \quad \text{où } \nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \quad (6)$$

En présence de diffusion convective, la résolution de la deuxième loi de Fick nécessite de connaître le profil de vitesse. Afin de pallier la situation, l'approximation de l'existence d'une couche de diffusion (δ) est faite, considérant la présence d'une zone d'épaisseur caractéristique (δ) à la surface de l'électrode où seule la diffusion intervient ($v_f = 0$). Cette approximation introduit l'étude du profil de concentration de l'espèce électro active en fonction de la distance à l'électrode. D'autre part, la convection est prise en compte avec la concentration à la délimitation de cette couche de diffusion ($C(x \geq \delta) = C^s$).

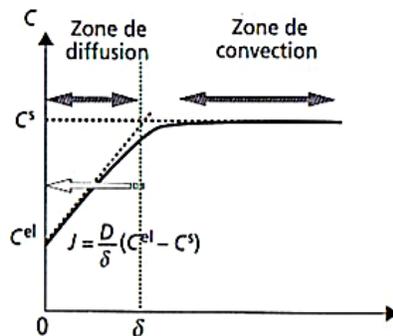


Figure 14. – Exemple de profil de concentration d'une espèce électroactive à l'électrode en fonction de la distance en régime de diffusion stationnaire (diffusion + convection)⁵

En cas de régime stationnaire, le gradient de concentration est constant dans la zone de diffusion d'épaisseur δ ($0 \leq x \leq \delta$). La seconde zone est régie par la convection où le flux limite (maximal) est proportionnel à la concentration du réactif en solution. Le croisement de ces deux asymptotes définit la valeur de δ . Ainsi, la longueur de cette couche de diffusion est directement dépendante des conditions hydrodynamiques et expérimentales telles que la vitesse d'agitation, les espèces électroactives, la viscosité cinématique, etc.

L'utilisation d'une électrode à disque tournante permet de contrôler le flux arrivant au voisinage de l'électrode, créant une aspiration de l'écoulement perpendiculaire à celle-ci et dirigée du centre vers l'extérieur. La présence de cette rotation induit un renouvellement continu des espèces à la surface afin d'atteindre le régime stationnaire dans notre système. Ainsi, le flux à l'électrode est défini par la combinaison de la deuxième équation de Fick avec l'équation de Nerst-Planck (éq.7), en négligeant la migration, exprimée par l'équation (éq.8).

$$0 = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

Dans ces conditions, l'expression exacte doit prendre en compte la viscosité cinématique du milieu ν et la vitesse angulaire ω afin d'obtenir le profil de vitesse selon :

$$v_x = -0,51\omega^{3/2}\nu^{-1/2}x^2 \quad \text{Pour } x \ll \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad (8)$$

Ainsi la résolution de l'équation (éq.6) aux limites décrites suivante, donne l'expression du flux à l'électrode (éq.9).

$$C_o(t = 0, x) = C_o^S$$

$$C_o(t, x = 0) = C_o^{el} (E)$$

$$C_o(t, x \geq \delta) = C_o^S$$

$$J^{el} = 0,620D^{2/3}\nu^{-1/6} \omega^{1/2} (C^{el} - C^S) \quad (9)$$

Où C_o^S représente la concentration du réactif dans la solution et C_o^{el} correspond à cette même concentration située à la surface de l'électrode.

Lorsque l'expression du flux est reliée au courant avec $i = \pm nFAJ^{el}$, celui-ci tend vers une valeur de courant limite (éq.10) relative à la concentration des espèces électroactives en solution, dépendamment de la vitesse de rotation imposée à l'électrode.

$$i_{transport} = (0,620nFD^{2/3}\nu^{-1/6}C) \omega^{1/2} \quad (10)$$

Ainsi, cette relation permet d'introduire la représentation graphique de Koutecky-Levich, proposant l'étude du transport des espèces et de la cinétique d'une réaction en fonction de l'équation de K-L (éq.4). La définition des termes de cette équation étant déjà définie, il est possible de substituer le paramètre associé au transport par l'équation de Levich (éq.10) afin d'obtenir l'expression suivante.

$$\frac{1}{i_m} = \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}} + \frac{1}{i_k} \quad (4) \quad \text{where } B = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}$$

Ici, n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction, F ($C \text{ mol}^{-1}$) la constante de Faraday, D ($cm^2 \text{ s}^{-1}$) le coefficient de diffusion de H_2 , ν ($cm^2 \text{ s}^{-1}$) la viscosité cinématique de l'électrolyte, C_0 ($mol \text{ cm}^{-3}$) la solubilité du réactif dans l'électrolyte et ω (s^{-1}) correspond à la vitesse de rotation. La substitution de ces deux équations démontre clairement une relation linéaire entre la réciprocity du courant mesuré i_m^{-1} et la réciprocity de vitesse de rotation $\omega^{-1/2}$.

La représentation graphique de Koutecky-Levich est ainsi tracée afin de mettre en évidence le courant dominé par l'effet de transport de masse, représenté par la pente $\frac{1}{BC_0}$, et le courant cinétique de réaction correspondant à l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{i_k}$.

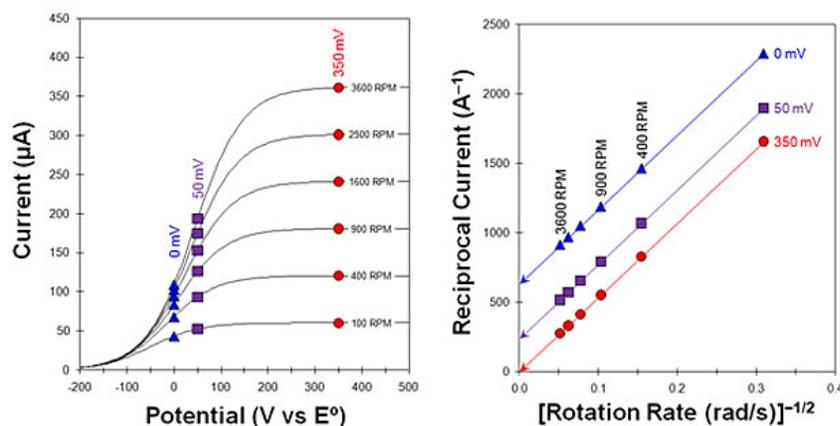


Figure 15. – Exemple de représentation graphique de Koutecky-Levich à différents potentiels donnés, obtenu à partir d'une VC en mode hydrodynamique⁷⁷

Comme démontré à la Figure 15, le courant mesuré évolue avec le potentiel jusqu'à l'atteinte du courant limite, pour une rotation définie. Étant donné que la pente, caractérisant les propriétés physico-chimiques de l'environnement associé au transport des espèces, ne varie pas, tout changement de courant correspond à la cinétique de réaction. De ce fait, la représentation graphique de Koutecky-Levich est un outil puissant pour cette étude. Elle permet en effet de définir les différents changements engendrés par la présence d'une couche catalytique et/ou d'une concentration de lithium, tout en dissociant leurs impacts sur le transport de masse et la cinétique. Comme énoncé précédemment, seules les variations des paramètres à l'étude influençant le transport de masse seront analysées par K-L. Pour se faire, la réciprocity des courants mesurés est tracée en fonction de la vitesse de rotation, pour un potentiel où le courant limite est atteint. À ce potentiel, le courant mesuré est régi seulement par le transport de masse, permettant d'isoler et analyser l'impact de [Lithium] pour les deux configurations d'électrode étudiées (Pt et Pt/C-Nafion). Ainsi, en plus d'observer l'effet du Li^+ sur les propriétés physico-chimiques du transport des espèces, il est possible d'étudier l'influence d'une architecture d'électrode composite.

b. Influence de la vitesse de balayage et vitesse de rotation

Afin de réaliser cette étude, il est important de définir les paramètres extérieurs pouvant influencer la réaction dans l'objectif d'assurer une plus grande reproductibilité des conditions du milieu.

Tel que mentionné précédemment, l'obtention d'un régime stationnaire est nécessaire pour permettre l'étude de la réaction d'oxydation de l'hydrogène. Pour des méthodes d'analyses impliquant un balayage de potentiel, la vitesse de balayage utilisée devient un paramètre important à considérer. Effectivement, le temps d'observation doit être assez lent (faible vitesse de balayage) pour laisser le temps au régime stationnaire du transport de s'établir, dans les conditions suivantes :

$$v \ll \frac{RT}{F} \frac{D}{\delta^2} \quad (11)$$

Lorsque la diffusion seule ne permet pas le renouvellement continu des espèces à l'électrode assez rapidement pour des temps de mesure raisonnable, l'imposition d'un mouvement de convection doit être ajustée en conséquence. En effet, l'épaisseur de la couche de diffusion limite (δ) permettant d'établir le profil de concentration du réactif (Fig. 12) est définie principalement par la rotation de l'électrode selon :

$$\delta = 1,61\omega^{-1/2}D^{1/3}v^{1/6} \quad (12)$$

À l'intérieur de cette zone de diffusion, le flux est déterminé en approximant une variation de concentration linéaire qui tend vers une valeur limite proportionnelle à la concentration de l'espèce en solution et à la $\omega^{1/2}$. Par conséquent, pour une analyse des phénomènes de diffusion dans des conditions de transport de matière contrôlé et parfaitement reproductible, il est important dans le choix des paramètres, d'obtenir un équilibre entre la vitesse de balayage, l'épaisseur de la couche de diffusion et la vitesse de rotation de l'électrode. Ainsi, la vitesse de réaction à l'étude étant très rapide, nécessite une vitesse de rotation assez grande (≥ 1000 rpm) et une vitesse de balayage (20 mV/s) plutôt lente.

De plus, cette relation entre le courant limite et la vitesse de rotation, établi par la représentation graphique de Koutecky-Levich, peut également servir de critère pour démontrer l'obtention d'un système où le courant est limité seulement par la diffusion stationnaire (ordonnée à l'origine ≈ 0).

Outre ces limitations, pour l'étude de la réaction en présence d'une couche catalytique, il est également important de considérer l'épaisseur de celle-ci.

En effet, afin de rester dans un système limité seulement par la diffusion stationnaire, l'épaisseur de la couche de diffusion limite (δ) doit être plus petite que l'épaisseur de la couche catalytique. Ainsi le choix de la gamme de vitesse de rotation est déterminant, considérant la dépendance entre l'épaisseur couche de diffusion limite, la vitesse de rotation, la viscosité et la diffusion du milieu à l'étude (éq.11).

Tel que déjà mentionné, le courant global d'un processus électrochimique étant limité par la diffusion peut être décomposé en deux contributions décrites par la relation de Koutecky-Levich (éq.4). L'extrapolation de cette relation vers une vitesse de rotation infinie permet d'obtenir la contribution du courant cinétique, exempte de toute limitation associée aux transports. Ainsi, pour l'obtention d'une étude complète de la variation du courant cinétique dans un intervalle de potentiel et non un potentiel défini, la réorganisation de l'équation de K-L est donnée par :

$$i_k = \left(\frac{1}{i_m} - \frac{1}{i_{MT}} \right)^{-1} \quad (13)$$

c. Étude de la cinétique de réaction

Le transport de matière joue un rôle important dans la cinétique de la réaction électrochimique puisqu'il permet l'approvisionnement en réactif et l'évacuation du produit formé à l'électrode. La cinétique, quant à elle, décrit l'étude de la vitesse du transfert de charge se produisant à l'interface de l'électrode. La dualité de ces deux phénomènes de vitesse différente intervient successivement au cours de la réaction électrochimique et décrit les limitations et la réversibilité du système. Ainsi, le flux global est naturellement imposé par le phénomène le plus lent. Dans la présente étude, le transport de matière étant contrôlé, celui-ci ne peut être limitant et intervenir dans la cinétique de la réaction globale.

Par conséquent, en enlevant la contribution du courant de transport de masse (EQX), la variation du courant en fonction du potentiel d'électrode s'obtient directement à partir de la loi cinétique de Butler-Volmer.

$$i = nFAk^{\circ} \left([R]_{el} \exp \left\{ (1 - \alpha) \frac{F}{RT} (E - E^{\circ}) \right\} - [O]_{el} \exp \left\{ (\alpha) \frac{F}{RT} (E - E^{\circ}) \right\} \right) \quad (14)$$

L'équation (EQ) peut-être simplifiée en introduisant le potentiel d'équilibre du couple à l'étude et considérant un système où la concentration à l'électrode correspond à celle en solution :

$$i = i^{\circ} \left[\exp \left\{ (1 - \alpha) \frac{F}{RT} \eta \right\} - \exp \left\{ (\alpha) \frac{F}{RT} \eta \right\} \right] \quad (15)$$

$$i^{\circ} = nFAk^{\circ} [O]^{1-\alpha} [R]^{\alpha} \quad (16)$$

$$\eta = E - E_{equilibre} \quad (17)$$

Il est possible d'exprimer la variation du courant en fonction de la surtension, caractérisée par l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel d'équilibre. Le courant obtenu est la somme du courant partiel anodique et du courant partiel cathodique. Pour un système irréversible où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charge (et/ou sans limitation par le transport), le courant traverse l'interface électrode-électrolyte dans un seul sens. Par convention, le courant est anodique pour une surtension positive, et cathodique si la surtension est négative. Ainsi, lorsque la valeur absolue de la surtension devient importante, l'un des deux processus (anodique ou cathodique) devient négligeable comparativement à l'autre, introduisant les approximations de Tafel. L'équation de chacune des branches de la représentation logarithmique de Tafel (fig.18), correspondant aux différents processus est décrite comme :

$$i \approx i^{\circ} \left[\exp \left\{ (1 - \alpha) \frac{F}{RT} \eta \right\} \right] \text{ si } \eta \gg \frac{RT}{F} \quad (18)$$

$$i \approx -i^{\circ} \left[\exp \left\{ (\alpha) \frac{F}{RT} \eta \right\} \right] \text{ si } \eta \ll -\frac{RT}{F} \quad (19)$$

Ainsi, la détermination des paramètres cinétiques i° et α est possible en traçant le $\log|i^{\circ}|$ en fonction de la surtension, où le croisement des segments de droite donne le courant d'échange (i°) et la pente correspond au coefficient de transfert (α). La valeur du courant d'échange est un facteur influencé principalement par la constante de vitesse, caractérisant l'efficacité du transfert de charge. D'autre part, le coefficient du transfert représente la fraction du potentiel interfacial qui contribue à l'abaissement de la barrière énergétique, permettant de définir le sens du transfert électronique.

Cependant, pour un système irréversible où le sens du transfert est déjà prédéfini (imposé), ce paramètre quantifie la faisabilité auquel se produit la réaction par l'inclinaison plus ou moins abrupte des pentes de Tafel.

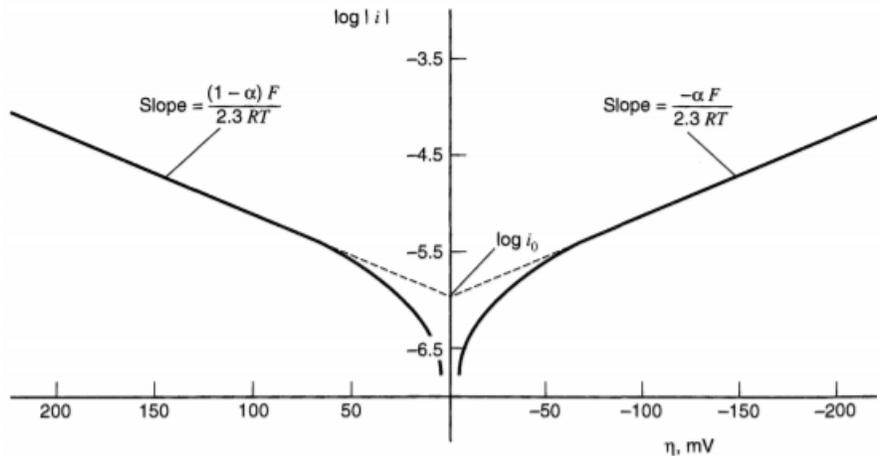


Figure 16. – Représentation logarithmique des pentes de Tafel caractéristique d'un système irréversible sans limitation du transport de matière permettant d'extraire les paramètres cinétiques i° et α ⁵

De façon générale, la représentation logarithmique de Tafel est utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques i° et α , dans le but d'étudier ou comparer la cinétique de réaction à différentes conditions. La quantification de ces paramètres par Tafel, en association avec la résolution de l'équation de Butler-Volmer, nécessite de nombreuses approximations. En effet, même si le courant d'échange (i°) varie de façon au courant cinétique et à la surtension, celui-ci dépendant d'autres facteurs tels que la température, le coefficient de transfert et la résistance du transfert de charge. De plus, le coefficient de transfert, étant lui-même sensible à la variation de l'environnement (α) implique de nombreuses imprécisions des résultats pour ce type d'étude.

Effectivement, le fait d'ajouter des ions de sulfate de lithium et/ou du Nafion aux systèmes à l'étude, entraîne une modification importante des facteurs intrinsèquement liés aux conditions d'expérimentations. La quantification et comparaison des paramètres cinétiques i° et α mènerait donc à des incertitudes non négligeables.

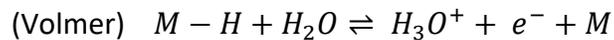
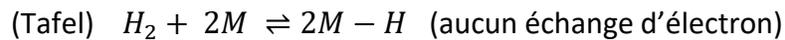
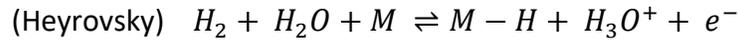
Par conséquent, une approche plutôt qualitative de la représentation des pentes de Tafel est proposée, afin d'obtenir une compréhension de l'influence des ions lithium sur la cinétique de HOR, pour chacune des configurations d'électrode. Toutefois, une récente étude introduit la possibilité d'exploiter la représentation de Tafel pour l'étude mécanistique d'une réaction. L'analyse de Tafel sera utilisée qu'à titre qualitatif dans ce projet par manque de précision et connaissance du système.

Cette revue⁷⁸ démontre une analyse rigoureuse des pentes de Tafel observées dans la littérature comme référence afin d'associer les pentes tracées expérimentalement aux étapes théoriques du mécanisme de réaction. Il est également prouvé qu'en électrocatalyse, les paramètres cinétiques incluant l'allure des pentes de Tafel, sont fortement dépendants à la surface de recouvrement des espèces (θ , variant entre 0 et 1). Dans cette revue, une simulation est obtenue via une équation de Butler-Volmer plus exacte, considérant la dépendance de la surface de recouvrement et les différentes études expérimentales, afin de permettre une analyse approfondie des étapes mécanistes qui conduisent la réaction.

Par définition, l'analyse cinétique d'une réaction représente l'étude des vitesses de réactions chimiques décrites par un mécanisme. Cependant, la plupart des réactions électrochimiques ne se traduisent pas simplement par un transfert électronique, mais sont également constituées d'un certain nombre d'étapes de réarrangement (tel que la protonation/ déprotonation, adsorption/désorption). Ainsi, la cinétique globale peut-être contrôlée soit par le transfert d'électron, soit par une transformation chimique étant décrite par le profil énergétique de la réaction.

d. Analyse mécanistique – Pente de Tafel

Pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène, les mécanismes de Tafel-Volmer, Heyrovsky-Volmer ou une combinaison de Tafel/ Heyrovsky-Volmer sont utilisés pour définir l'absorption/désorption de H_2 à la surface du Pt. Le chemin mécanistique emprunté dépend principalement du matériau utilisé à l'électrode, de la nature de l'électrolyte et de la surtension appliquée.



L'avantage de la représentation de Tafel est la possibilité d'observer en fonction de la valeur des pentes (mV par décades de courant), le type de mécanisme impliqué pour exécuter la réaction.

De manière générale, l'électrocatalyse fait intervenir de fortes interactions entre le réactif et l'électrode, menant à des mécanismes particulièrement dépendants de la surface d'électrode et à la modification de celle-ci. De ce fait, la simulation prenant en compte l'évolution de la surface de recouvrement, permet de déterminer les étapes mécanistiques favorisées pour chacune des configurations d'électrodes et l'effet de la présence du sulfate de lithium. Les trois mécanismes possibles dépendamment principalement des conditions et de la vitesse de réaction des étapes limitantes :

- I. Lorsque Tafel est l'étape déterminante, l'équation de Butler-Volmer devient :

$$I = nFAk_{Tafel}^0 P_{H_2} (1 - \theta)^2$$

Où P_{H_2} correspond à la pression partielle de l'hydrogène présent dans le système et k la constante de vitesse de la réaction.

- i. Ne dépend pas de la surtension
- ii. La surface de recouvrement est proche de 0
- iii. Nécessite un seul site Pt pour se produire
- iv. Dans $H_2SO_{4(aq)}$, le mécanisme Tafel-Volmer est caractérisé par une pente de Tafel d'environ 30 mV/dec

II. Quand Heyrovsky est l'étape déterminante, l'équation de Butler-Volmer devient :

$$I = -nFAk_{\text{Heyrovsky}}^0 a_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2} (1 - \theta) \exp \left((1 - \alpha) \frac{F}{RT} \eta \right)$$

Où $a_{\text{H}_2\text{O}}$ correspond à l'activité ionique de l'eau.

- i. Nécessite deux sites Pt pour se produire
- ii. Dans $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, le mécanisme Heyrovsky-Volmer est caractérisé par une pente de Tafel d'environ 40 mV/dec qui augmente à 120 mV/dec.

III. Dans le cas où l'étape limitante est Volmer, le courant est défini selon :

$$I = nFAk_{\text{vol}}^0 a_{\text{H}_2\text{O}} \left(\varepsilon_1 \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2} + k_{\text{Her}} a_{\text{H}_3\text{O}^+} \exp \left(-\frac{F}{RT} \eta_{\text{Her}} \right)} + \varepsilon_2 \frac{\sqrt{P_{\text{H}_2}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}} + \sqrt{k_{\text{taf}}}} \right) \exp \left((1 - \alpha_{\text{vol}}) \frac{F}{RT} \eta_{\text{vol}} \right)$$

- i. L'adsorption est une contribution de Tafel et Heyrovsky où l'une des deux réactions est prédominante ainsi, seule la désorption est limitée ou impactée
- ii. Le paramètre ε_i est introduit pour décrire la différence de réactivité de l'adsorption de l'hydrogène
- iii. $\varepsilon_1 \ll \varepsilon_2$ et $\varepsilon_1 \gg \varepsilon_2$ Correspondent respectivement à Tafel-Volmer et Heyrovsky-Volmer
- iv. Fortement dépendant de la surface de recouvrement inclus dans le terme ε_i
- v. Dans $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$, le mécanisme Heyrovsky-Volmer est caractérisé par une pente de Tafel d'environ 40 mV/dec qui augmente à 120 mV/dec.

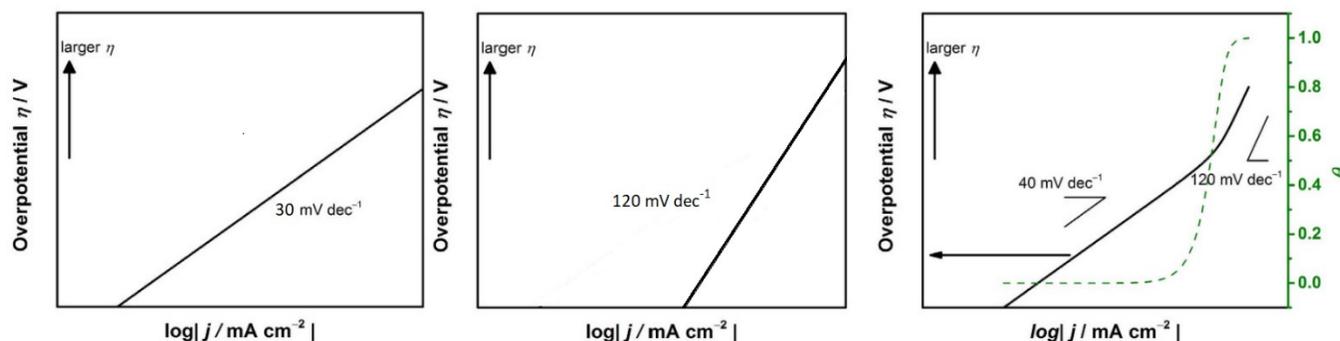


Figure 17. – Exemple de représentation des pentes de Tafel pour trois cas possibles de pente caractérisée par a) Tafel-Volmer b) Hervosky-Volmer c) Tafel/ Heyrovsky-Volmer⁷⁸

Les représentations des pentes de Tafel expérimentales sont tracées à partir de l'équation (X), où le courant cinétique est obtenu à la suite des nombreuses étapes de traitement de données. La méthode RDE est une pratique qui nécessite une grande minutie dans laquelle diverses précautions et corrections sont appliquées pour permettre une bonne reproductibilité.

2.2. Présentation et optimisation du système

Afin de permettre la réalisation du projet, un banc de test a été élaboré afin de supporter et contrôler la cellule d'électrolyse pour la production d'hydroxyde de lithium.

2.2.1. Présentation et conditions expérimentales des tests

2.2.1.1. Banc de test

Ce banc de test, présenté à la Figure 18, est composé d'un système permettant d'un côté la circulation de l'électrolyte et de l'autre l'approvisionnement de l'hydrogène. De plus, afin d'assurer le fonctionnement de la cellule d'électrolyse, de nombreux paramètres expérimentaux tels que la température, les débits et les différentes pressions, sont contrôlés et surveillés par une station externe.

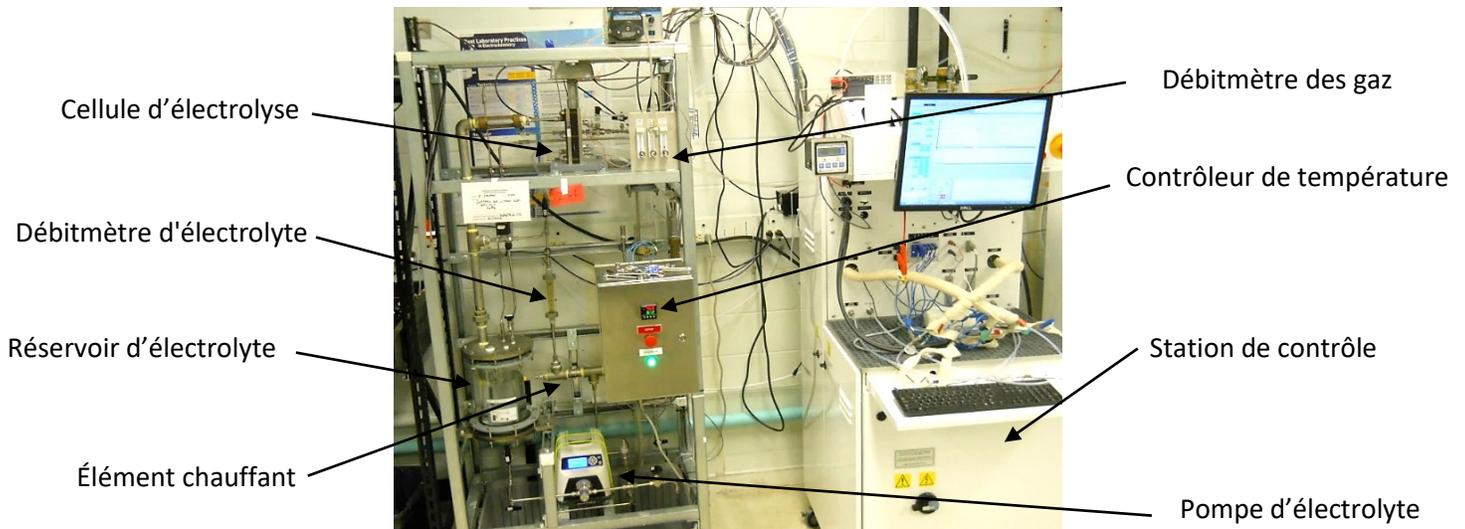


Figure 18. – Représentation du Banc de test pour les expérimentations d'ADH

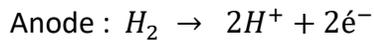
Dans le but d'effectuer une étude d'optimisation de la couche catalytique, ces différents paramètres sont maintenus fixés afin de permettre une certaine reproductibilité des tests. Tout d'abord, un volume initial de 4 L d'électrolyte est ajouté dans le réservoir prévu à cet effet. Il est ensuite dégazé sous N_2 afin d'éliminer toutes traces d'oxygène et chauffé à $60^\circ C$. L'électrolyte entre par le bas de la cellule du côté cathodique à un débit de $0,8 \text{ L min}^{-1}$. La production de H_2 généré à la cathode, de même que le N_2 , est évacuée par la circulation de l'électrolyte.

Du côté de l'anode, un débit d'hydrogène sec de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, à température ambiante, est introduit à l'arrière de l'ADH. Pour la durée du test, une densité de courant de 4 kA m^{-2} est appliquée permettant la réaction d'électrolyse.

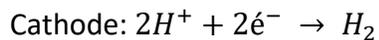
Pour chaque test, un nouvel électrolyte de 4 L est préparé. Celui-ci est composé d'une solution de $0,16 \text{ M}$ d'acide sulfurique de 98 % H_2SO_4 dilué dans de l'eau ultrapure, où une concentration de 10 g L^{-1} de Lithium est obtenue via la dissolution Li_2SO_4 anhydre. Une fois l'électrolyte introduit dans le banc et porté à température, la cellule d'électrolyse est installée.

2.2.1.2. Configuration de la cellule d'électrolyse

Dans le but d'étudier et d'optimiser l'ADH, une configuration de cellule à deux compartiments est utilisée. La simplification du système initial avec cette configuration permet d'isoler la contribution d'autres paramètres, dans l'optique où seule la réaction d'oxydoréduction se produit. Ainsi, il est possible d'étudier son fonctionnement et d'en évaluer l'efficacité. Le côté anodique, comprend l'ADH, où se produit la réaction d'oxydation de l'hydrogène.



Le côté cathodique comprend, une plaque de Stainless steel 316SS où une laine d'acier de même composition est ajoutée, permettant la réduction de l'hydrogène.



Une fois la phase de développement et optimisation avancée, l'ADH sera introduite dans un système à 3 compartiments pour une éventuelle application industrielle.

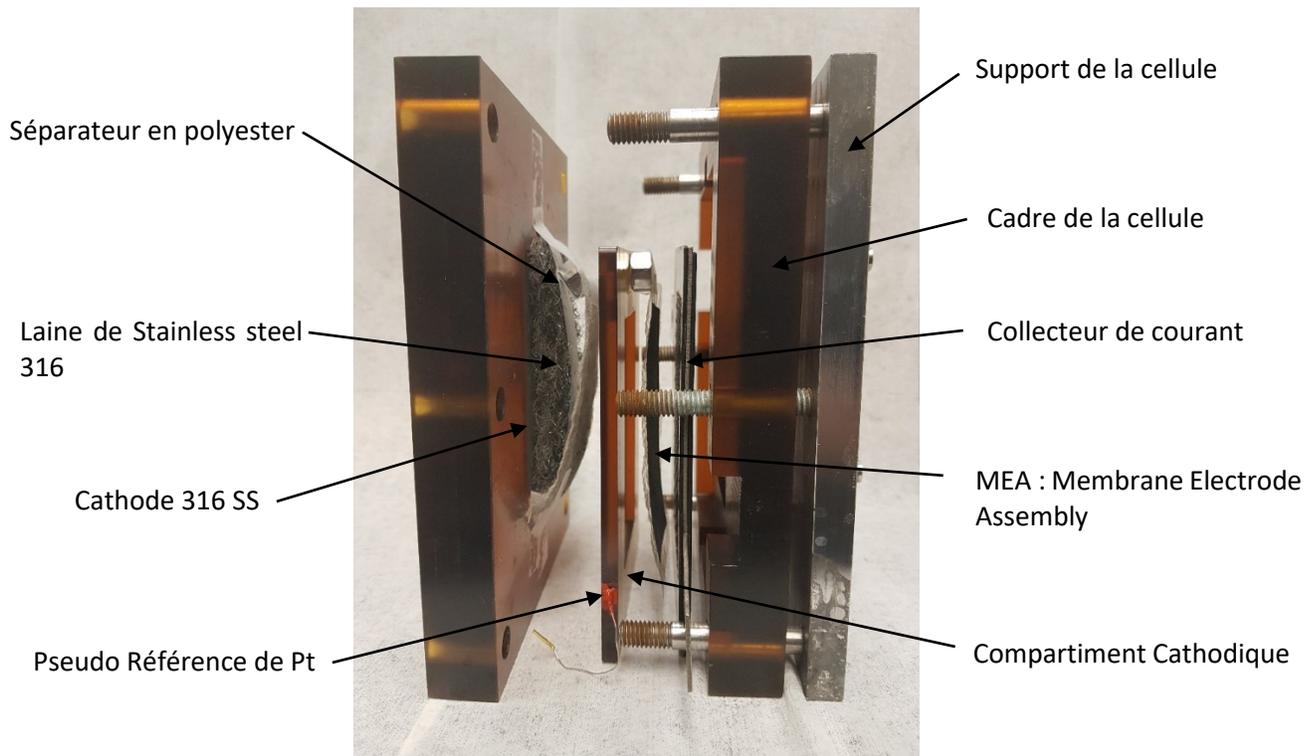


Figure 19. – Illustration de la cellule d'électrolyse à deux compartiments

La cellule d'électrolyse présentée ci-dessus est conçue pour une surface active de 50 cm² (H x L = 10 x 5 cm). Le compartiment cathodique est composé d'une plaque d'acier inoxydable de même dimension, complété d'une laine d'acier estimée à une surface active de 300 cm². L'augmentation de cette surface permet de stabiliser et réduire la contribution de la tension cathodique, afin d'éviter que la réaction se produisant à la contre-électrode soit l'étape limitante des processus électrochimiques. L'ajout de la laine d'acier diminue également la chute ohmique associée à une résistance non nulle de l'électrolyte, circulant aisément de bas en haut dans le compartiment cathode de 6,3 mm d'épaisseur. Afin d'éviter tout contact entre les deux surfaces d'électrodes, une fine mousse de polyester est insérée entre-elle. Du côté anodique, la MEA de 50 cm² est déposée sur un collecteur de courant, où le contact est maintenant par une différence de pression positive des gaz entre les deux compartiments. L'hydrogène est introduit à l'arrière de l'ADH circulant de bas en haut de la cellule. Le tout est assemblé et maintenu par deux plaques rigides à une pression de 40 kPa.

2.2.1.3. Préparation et caractérisation de MEA

L'architecture de la MEA, fortement inspirée de la technologie des piles à combustible, est constituée d'une membrane de Nafion et d'une couche catalytique de Pt/C-Nafion déposée sur une couche de diffusion des gaz (GDL). Les matériaux et procédés permettant sa conception ont été choisis afin d'adapter l'étude à grande échelle. L'assemblage de l'électrode-membrane est réparti en trois étapes majeures, soit la conception de la couche catalytique, le dépôt de celle-ci sur la GDL et le pressage de la membrane échangeuse d'ion, assurant une protection physique des sites catalytiques. Tout d'abord, les quantités définies des nanoparticules de Pt/C (Platinum on Vulcan XC-72R) et du Nafion (Sigma-Aldrich, 20 wt. % d'alcools aliphatiques inférieurs et l'eau) dépendent de la quantité de Pt (en mg cm⁻²), du pourcentage de Pt/C (10%, 40% et 70%) et ratio de Nafion par masse de carbone (N/C) choisie. Le tout est dilué dans un mélange de 1/3 d'eau déionisée et 2/3 d'isopropanol. L'encre obtenue subit plusieurs étapes d'homogénéisation en alternant (au 15 min) la sonication et le mélange mécanique à haute vitesse pour une durée totale de 1h30. La solution est ensuite déposée de façon homogène sur une GDL commerciale (Sigracet 39 BC, de 325 µm d'épaisseur) à l'aide d'un mécanisme de distribution par pulvérisation. Lors du processus, la GDL est chauffée à 105°C afin d'assurer l'évaporation rapide des solvants.

Dans le but de quantifier les pertes et contrôler les quantités déposées caractérisant également l'épaisseur de la couche catalytique, la GDL est pesée avant et après. Finalement, une membrane de Nafion NR211 (12 x 7cm) est pressée (2 MPa) à chaud (135°C) sur la GDL préalablement coupée pour une surface d'électrode de 10 x 5cm.

Pour observer l'homogénéité du dépôt de la couche et la reproductibilité de la technique quel que soit l'épaisseur de la couche catalytique, certains échantillons de MEA sont caractérisés au microscope électronique à balayage (MEB)⁷⁹. Dans le présent contexte, cette méthode de caractérisation est utilisée à titre qualitatif permettant également d'estimer l'épaisseur des différentes couches constituant l'électrode composite. Le MEB est une technique de microscopie électronique pouvant produire des images de haute résolution par le biais d'interactions électrons-matière à la surface d'un échantillon. Le principe consiste à balayer la surface de l'échantillon d'un faisceau d'électrons de longueurs d'onde de De Broglie déterminée, générant en réponse différents modes de diffusion d'électrons incidents.

En effet, à la suite de la collision avec l'échantillon plusieurs phénomènes et interactions se produisent donnant lieu à l'émission de différents types de radiations illustrées à la figure 20⁸⁰.

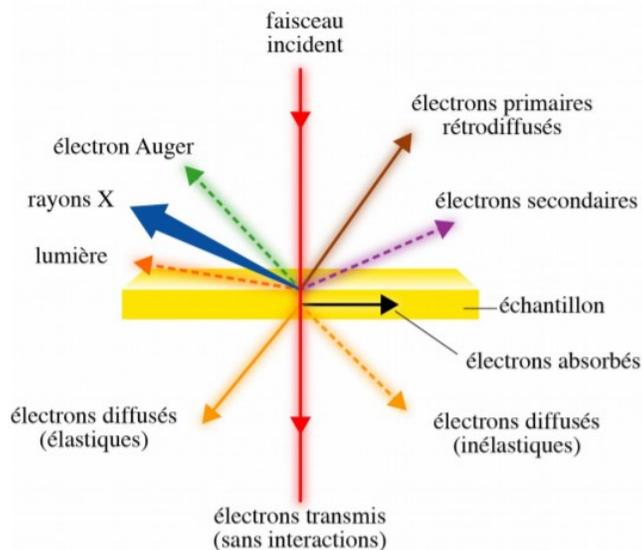


Figure 20. – Schéma des différents types de radiations émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon⁸⁰

Ceux étant couramment exploités sont définis par la diffusion d'électrons élastiques impliquant les électrons rétrodiffusés, la diffusion inélastique regroupant entre autres les électrons secondaires ainsi que l'émission des rayons X. Les électrons secondaires correspondent aux électrons émis ayant interagi avec ceux de l'atome de l'échantillon en question. Ce processus de diffusion inélastique implique par conséquent une perte d'énergie caractéristique à la nature du point d'impact. La détection de ces électrons secondaires informe sur la topographie de l'échantillon d'une profondeur de 10 nm, fournissant une image en relief de la surface d'analyse.

Les électrons rétrodiffusés, quant à eux, n'interagissent pas avec les électrons des atomes, conservant ainsi la même quantité de mouvement et énergie cinétique. Conséquemment, lors de la collision avec la surface de l'échantillon ceux-ci subissent seulement une interaction coulombienne entraînant une rétrodiffusion des électrons suivant un processus de diffusion élastique. La captation de ces électrons rétrodiffusés renseigne sur la composition chimique de l'échantillon, où l'intensité du signal obtenu dépend proportionnellement du numéro atomique. En effet, plus le numéro atomique de l'atome est grand, plus le signal est intense et plus la zone de l'image correspondante est claire.

Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont ensuite captés et analysés par les différents détecteurs, permettant une reconstruction en trois dimensions de la surface. Ainsi, l'image obtenue propose un contraste de noir et blanc en fonction de la composition chimique, démontrant également la topologie de l'échantillon en tout point d'impact.

Les échantillons d'MEA sélectionnés ont donc été caractérisés à l'aide du MEB JEOL JSM-7600F fonctionnant sous une tension d'accélération de 10 kV, à des distances de travail (WD) entre 15-20 mm et avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés à faible angle (LAGE). À la suite de la réalisation du plan d'expérience, faisant varier les quantités et ratios de la composition de la couche catalytique, une analyse supplémentaire appelée spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) est effectuée. Cette méthode, plutôt quantitative, est basée sur le même principe que le MEB permettant de réaliser une cartographie de l'échantillon afin d'obtenir des informations complémentaires sur la composition de celle-ci.

Contrairement aux phénomènes déjà mentionnés, cette méthode implique l'étude de l'émission d'un photon X émis, en réponse à une forte interaction entre le faisceau d'électrons incident et l'échantillon. Lors de cette collision avec la surface, les électrons primaires vont perturber le nuage électronique des atomes en question et entraînent l'éjection d'un électron d'une couche interne. Lorsque celui-ci est remplacé par un électron d'une couche électronique (orbitale atomique) supérieure, un photon X est alors émis possédant une énergie correspondante à la différence entre les deux niveaux d'énergie électronique. Un effet de cascade est ainsi créé dans le but de combler le vide des couches électroniques, générant des photons d'énergie caractéristiques aux atomes. Cette méthode de caractérisation a été utilisée dans le cas présent pour observer la dispersion des éléments, mettant en évidence l'impact des modifications des quantités et ratios des composantes de la couche catalytique.

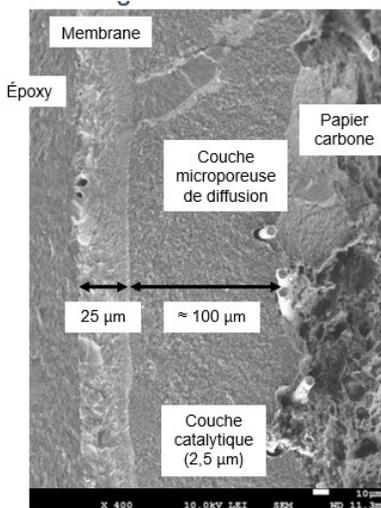


Figure 21. – Représentation d'une coupe transversale d'une MEA dite standard observée au MEB pour une épaisseur de couche catalytique de 2,5 µm

2.2.1.4. *Conditions de test*

Une fois l'assemblage de l'ADH effectué, celle-ci est insérée dans la cellule d'électrolyse puis connectée aux différentes entrées/sorties de gaz et d'électrolyte du banc de test. Avant le départ des tests pour une durée de 65-70 h, une mesure de la contribution résistive de la cellule est réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimique galvanostatique, afin d'isoler par la suite la surtension de l'ADH du courant obtenu. Cette étape consiste à imposer une perturbation à des fréquences variant de 100 à 50 kHz entre la cathode et l'anode, pour une densité de courant de 4 kA/m². Cependant, avant l'acquisition du spectre d'impédance le courant appliqué est stabilisé jusqu'à l'atteinte d'un certain équilibre (3-5 min). L'application d'un courant (20 A) si élevé en raison des dimensions de surface active utilisée nécessite l'utilisation d'un boosteur couplé au potentiostat (Biologic SP-150).

Ainsi, cette mesure de résistance ne pouvant pas être maintenue pour la durée du test est prise seulement en début et fin d'expérience pour quantifier l'évolution du système. Dans le même ordre d'idée, lors du test une alimentation électrique externe (Sorensen, DCS20-50E) est connectée entre la cathode et l'anode. L'expérience est ensuite lancée, suivant un certain protocole préétabli assurant la mise du système en atmosphère inerte et la sécurité du test.

2.2.1.5. *Estimation de la surtension de l'ADH*

L'objectif de l'étude, étant d'évaluer l'efficacité de l'ADH à accomplir la réaction d'oxydation de l'hydrogène et d'en optimiser sa configuration, il est nécessaire d'isoler la surtension à l'anode du courant mesuré. En effet, dans nos conditions d'installation, la variation du voltage de la cellule pourrait être attribuée à différents phénomènes impliquant l'évolution du système, la cathode, l'électrolyte, contributions résistives aux transports des espèces, etc. Pour assurer une confiance suffisante dans l'interprétation des résultats obtenus, deux approches ont été mises en œuvre afin d'estimer la surtension de l'ADH aux conditions d'utilisation. Présentant chacune certaines lacunes, la combinaison de ces estimations et approximations permet tout de même un bon suivi de la surtension de l'ADH.

La première approche consiste à calculer une approximation de celle-ci en se basant sur la tension mesurée de la cellule à laquelle sont soustraites toutes contributions qui ne sont pas attribuées à l'ADH. Compte tenu de l'architecture spécifique de la cellule, seules les contributions la tension cathodique et les composantes résistives sont considérées. Pour la HOR à l'étude dans la cellule d'électrolyse et aux conditions de pH et de température utilisée, la différence de potentiel entre les deux électrodes est considérée comme étant égale à 0V. Ainsi, la surtension à l'ADH pourrait être calculée selon :

$$\eta_{HDA}^{iRfree} = V_{cell} - V_{cathode} - j \cdot R_{cell}^{j=4 \text{ kA m}^{-2}} \quad (20)$$

Dans cette configuration, le potentiel à la cathode ($V_{cathode}$) est mesuré entre la cathode et le tuyau en Stainless steel assurant l'arrivée de l'électrolyte (en contact avec l'électrolyte, mais isolé de la cathode). Ce dernier est utilisé comme une pseudo référence dont le potentiel d'équilibre dépend du pH et de la température. La contribution résistive, prise en début et fin de test, comprend la résistance globale de la cellule incluant la contribution de l'ADH. Cette valeur de résistance est obtenue en estimant une évolution linéaire entre la résistance initiale et finale mesurée. Ainsi, grâce à ces approximations, il est possible de suivre l'évolution de l'ADH pour la durée du test. Dans le but de valider ces estimations et ajouter de la confiance dans l'interprétation des résultats, une seconde approche est proposée.

Celle-ci consiste à ajouter une électrode de référence au système afin d'estimer la surtension de l'ADH avec sa contribution résistive. Pour se faire, un fil de platine est inséré dans le cadre du compartiment cathodique, le plus proche de la surface de l'ADH. Ainsi, au contact de l'électrolyte et en présence d'hydrogène le fil de platine peut être considéré comme une pseudo-électrode de référence à l'hydrogène. Par conséquent, la valeur de surtension de l'ADH est calculée en soustrayant la résistance électrolytique ($R_{electrolyte}$) de la tension mesurée entre la pseudo-référence et le collecteur de courant.

$$\eta_{HDA}^{Pt-Ref} = V_{Pt-ref} - R_{electrolyte} * j \quad (21)$$

Cette approche permet un meilleur suivi de l'évolution de l'ADH lors du test étant donné que la résistance électrolytique est obtenue par la conductivité de l'électrolyte ($\Gamma_{electrolyte}$) mesurée en continu.

$$\eta_{HDA-Evolution}^{Pt-Ref} = V_{Pt-ref} - \frac{1}{\Gamma_{electrolyte}} * \frac{Distance\ équivalente}{surface} * j \quad (22)$$

Cependant, en pratique cette méthode implique de nombreuses estimations en raison de trois problèmes principaux : i) la distance entre le fil de Pt et la surface de l'ADH ne peut être contrôlée précisément; ii) le fil de Pt étant installé dans un coin de la cellule, ne permet pas une représentation équivalente des champs électriques; et iii) les bulles H₂ générées par la cathode peuvent perturber le signal mesuré ou s'adsorber sur le fil de Pt et augmenter la valeur voltage. Ainsi, la distance équivalente est déterminée à chaque test (variant entre 1,0 et 1,5 mm) en combinant la première approche de calcul de η_{HDA}^{iRfree} et la valeur de la pseudo-électrode de référence. Conséquemment, la complémentarité de ces deux approches permet de suivre l'évolution de l'ADH et comparer son efficacité dans différentes conditions ou optimisation.

2.2.2. Plan d'expérience

2.2.2.1. Principe

Dans le cas présent, l'optimisation de l'électrode composite implique de prendre en considération de nombreux paramètres de variation possible. Ainsi, l'utilisation d'un plan d'expérience est nécessaire afin de déterminer une (ou plusieurs) composition(s) optimale(s) de la couche catalytique et définir le degré de corrélations et la dépendance des paramètres variant (carbone, Nafion, platine). Ce type de méthodologie^{70, 71} consiste à effectuer un nombre réduit d'expériences de composition spécifique, afin d'en étudier la réponse grâce à une technique statistique d'analyse de données et d'interprétation de résultats. Le principe d'un DOE consiste à analyser l'influence des facteurs étudiée sur le système, en mesurant la réponse afin d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs.

Pour se faire, l'objectif est de décrire une réponse (Y) en fonction de différents facteurs, utilisant un modèle d'équation empirique décrite comme :

$$Y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 \dots \quad (23)$$

Dans l'équation ci-dessus, x_n représente les n facteurs de conception, tandis que a_n sont les coefficients du polynôme décrivant l'importance de chaque facteur. Pour un plan de factoriel à 3 facteurs Y est décrit selon :

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_{12} \cdot x_1x_2 + a_{13} \cdot x_1x_3 + a_{23} \cdot x_2x_3 + a_{123} \cdot x_1x_2x_3 \quad (24)$$

Où les termes $a_{ij} \cdot x_i x_j$ correspondent aux interactions.

Parmi ces facteurs; i) les facteurs d'entrée sont les paramètres à analyser ayant une influence sur le système à l'étude (matériaux d'électrode), ii) les facteurs contrôlables peuvent être fixés pour la durée du test (pression, température, etc.), iii) les non contrôlables sont les facteurs variant de façon non contrôlée (environnement) et iv) la réponse vise à déterminer quels facteurs l'influence et la façon dont elle l'influence (résistance, surtension, etc.).

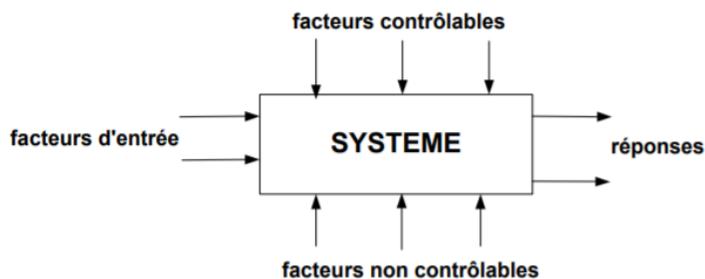


Figure 22. – Schéma explicatif du principe d'un plan d'expérience

2.2.2.2. Réalisation d'un plan d'expérience

Tel que décrit précédemment, le point triple permettant la réaction d'oxydation est constitué de nanoparticule de Pt supporté sur carbone où la présence de polymère, tel que le Nafion, permet la cohésion du site catalytique et le transport d'espèce. Fonctionnant en synergie, la variation du ratio de chacun de ces paramètres pourrait influencer grandement l'efficacité de l'électrode.

Ainsi, les facteurs d'entrées et les niveaux de variations (bornes : +1; 0; -1) sont sélectionnés prenant en considération les limitations du système (épaisseur, disponibilité des matériaux à grande échelle, etc.) et la faisabilité des tests (homogénéité de la couche catalytique). L'utilisation d'un plan d'expérience (DOE) permet ainsi d'acquérir une bonne connaissance du fonctionnement de l'ADH et la détermination d'une région optimale de l'efficacité de l'électrode.

Chapitre 3 – Effet du sulfate de lithium sur l'activité catalytique du Pt pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène.

3.1. Résumé

Dans l'intérêt de développer une méthode de production du LiOH plus respectueuse pour l'environnement tout en réduisant son coût et en augmentant son efficacité de production, Nemaska lithium entame des recherches sur l'optimisation d'un système d'électrolyse membranaire constitué d'une nouvelle technologie d'anode dépolarisée à l'hydrogène (ADH). La réaction qui se produit à l'anode est l'oxydation de l'hydrogène ($\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$; $E_0=0,00 \text{ V}$ vs NHE). Cependant, l'environnement de l'ADH dédiée à la transformation du Li_2SO_4 en LiOH par l'électrolyse expose la surface de platine, utilisé comme catalyseur dans la réaction, à une solution de Li_2SO_4 très concentrée. Ainsi, une étude la réaction est effectuée dans le but de déterminer la faisabilité de l'oxydation de l'hydrogène dans ces conditions et d'évaluer l'impact de ces ions sur les performances catalytiques du platine. Généralement étudiée dans l'acide sulfurique, la réaction est effectuée dans ce cas en présence de sulfates de lithium à l'aide d'une électrode à disque tournant (RDE).

Dans un premier temps, l'influence du sulfate de lithium sera évaluée sur l'activité catalytique du platine dans H_2SO_4 et en présence de différentes concentrations de ce sel. Ensuite, l'équation de Koutecky-Levich sera utilisée afin d'évaluer l'impact du changement de l'environnement causé par la présence du sulfate de lithium, sur le transport des espèces aux sites catalytiques. Finalement, en réinterprétant l'équation de K-L, une représentation logarithmique des pentes de Tafel pour différentes concentrations de lithium est définie. Les courbes de Tafel sont ensuite utilisées pour déterminer l'influence du sulfate lithium sur la cinétique de réaction et établir les différentes voies mécanistiques empruntées pour la catalyse de la réaction.

Ma contribution dans cette recherche repose sur l'élaboration de toutes les expériences présentées, l'analyse des résultats obtenus ainsi que l'écriture de l'article. La conception et l'adaptation de la méthode d'analyse aux conditions d'utilisation ont été réalisées avec l'étroite et précieuse collaboration de Régis Chenitz et Nicolas Sacré.

De plus, Mickael Dollé, Asmae Mokrini, Thomas Bibienne, Nicolas Laroche, Régis Chenitz et Nicolas Sacré ont contribué à cet article au travers de nombreuses discussions scientifiques concernant l'interprétation des résultats et aux étapes de corrections de l'article.

Ce chapitre a été rédigé sous forme d'article et soumis en date du 20 juillet 2021

A manuscript titled: Effect of Lithium Sulfate on the Catalytic Activity of Pt for Hydrogen Oxidation Reaction (JES-105113) has been submitted by Miss Manon Faral to the Journal of The Electrochemical Society.

Effect of lithium sulfate on the catalytic activity of Pt for hydrogen oxidation reaction

Manon Faral¹, Nicolas Sacré¹, Régis Chenitz², Asmae Mokrini², Thomas Bibienne³,

*Nicolas Laroche³, Mickael Dollé^{1,**,z}*

¹ Department of Chemistry, Université de Montréal, Campus MIL, 1375 Avenue Thérèse-Lavoie-Roux, Montreal, QC, H2B 0B3, Canada

² Automotive and Surface Transportation, National Research Council of Canada, 75 Boulevard de Mortagne, Boucherville, QC, J4B 6Y4, Canada

³ Nemaska Lithium, 450 rue de la Gare-du-Palais, Quebec, QC, G1K 3X2, Canada

^z Corresponding author

3.2. Abstract

The effect of Lithium sulfate on the hydrogen oxidation reaction (HOR) in 0.1 M H₂SO₄ electrolyte was investigated on flat Pt electrode. The Li⁺ concentration solutions of 0, 10, 25 and 32 g L⁻¹ were studied using cyclic voltammetry and rotating disk electrode (RDE) techniques. The obtained results demonstrate a good repeatability and confidence in analysis method, to understand the influence of lithium sulfate on HOR for an electrocatalysis system. The electrochemical surface area, limiting current and kinetic parameters were measured and analysed using Koutecky-Levich and Tafel representations to investigate the different types of lithium sulfate interactions on the catalytic properties of Pt. In presence of Li₂SO₄, the H⁺ adsorption/desorption process, species mass-transport and kinetic current density are reduced. Furthermore, the Tafel's slope analyse show a change of the rate-determining steps for HOR mechanism. More detailed results of the kinetic analysis and lithium impact on the studied systems are discussed in this work.

Keywords: Hydrogen, Hydrogen Oxidation, HOR, Platinum, Lithium Sulfate, Rotating disk electrode.

3.3. Introduction

In recent years, the development of lithium-ion batteries (LiBs) has provided innovative solutions for energy storage and played a major role in the future of global energy. Current increasing demand for LiBs requires more environmentally-friendly production methods, while reducing their production costs and optimizing several aspects such as safety, recycling and performance^{11, 81}. Currently, significant research on electrode materials is being carried out with the same optimization objectives. Although originally focused on Li_2CO_3 cathode material^{82, 83}, industry is moving towards lithium hydroxide as a better precursor for LiB cathode production. However, many questions have been raised regarding the rather expensive and polluting production of LiOH through its many purification processes involving the use of sodium carbonate.^{9, 14, 84, 85}

From a more industrial perspective, development of a new method that lowers production costs, while achieving battery-grade purity and increasing efficiency is a typical issue. Recently, a practical approach to producing battery-grade LiOH at industrial scale has been proposed by Nemaska Lithium. The company's process is based on membrane electrolysis cell allowing separation, and the conversion of Li_2SO_4 concentrate extracted from spodumene into lithium hydroxide.^{8, 85, 86} In this membrane electrolysis process, a concentrated lithium sulfate electrolyte flows through the anodic compartment, where the anodic reaction generates protons and sulphuric acid is produced.

To further improve this process, electricity consumption could be reduced if the actual anode is replaced by a hydrogen depolarized anode (HDA). The reaction occurring at the anode side would be the well-known process of hydrogen oxidation ($\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}^+_{(\text{aq})} + 2\text{e}^-$; $E^0=0.00 \text{ V vs. RHE}$). A practical way to produce an effective HDA would be to get inspiration from another applied technology performing the same electrochemical reaction, namely an anode from a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC).

In a PEMFC, the anode is a porous electrode which is supplied with hydrogen from its gas diffusion side, and in contact with the electrolyte (polymer membrane) through the catalyst-coated side. Hence, the hydrogen oxidation reaction occurs in a small part of the electrode called the catalytic layer consisting of an ionomer and Pt nanoparticles (catalyst) supported by carbon.

However, in an HDA environment dedicated to the transformation of Li_2SO_4 to LiOH by electrolysis, the HDA's platinum nanoparticles might be in contact with a highly concentrated Li_2SO_4 solution. Thus, several questions are raised about the reaction feasibility under these conditions and the impact of these ions on platinum catalytic performances.

In order to expand our understanding of the reaction mechanism occurring at the surface of platinum nanoparticles, the hydrogen oxidation reaction (HOR) in the presence of Li_2SO_4 is investigated. To study the effect of the addition of lithium salt on the reaction, the electrocatalytic activity of Pt for HOR must be isolated; due to the uncertainties caused by the species transport resistance, the possible inhomogeneity of Pt dispersion on the surface, and all unknown internal and interfacial resistance.

This paper proposes the use of the rotating disk electrode (RDE) technique as a well-controlled study approach to subtract mass transport limitations and to control H_2 diffusion to Pt catalytic sites. The advantage of this hydrodynamic method is its isolation of kinetic current, enabling study of the lithium sulfate concentration's influence on the reaction. Although the ADH adopts a composite configuration, this first study is performed on a platinum surface to simplify the system and compare with the literature. Thus, by extrapolating these results, a better understanding of concentrated electrolyte effect on HDA electrode behaviors may be achieved.

Studies of hydrogen oxidation on platinum are numerous and have been performed on different types of electrolytes such as a polymeric (Nafion)^{35, 44, 87, 88} or liquid electrolyte in the presence of salt (K_2SO_4)⁶⁸. The diversity of results shows the electrolyte's effect on kinetics. Generally studied in basic environments and mostly for oxygen reduction reactions, the influence of alkali metal cations into the electrolyte demonstrates a modification platinum catalytic activity depending on the nature and concentration of the ion⁸⁹⁻⁹¹. To the best of our knowledge, the impact of lithium sulfate on the HOR has not yet been studied. In this paper, the hydrogen oxidation reaction (HOR) was studied at room temperature for a varied Li^+ concentration from 0, 10, 25 and 32 g L^{-1} in 0.1 M H_2SO_4 solutions, using a flat Pt electrode. Linking overpotential to current density, Tafel curves are used to determine the influence of different parameters on the kinetic of hydrogen.

3.4. Experimental

3.4.1. Materials

A conventional three-electrode glass cell with a rotating disk electrode (RDE) as working electrode was used in all experiments. The reference electrode was a silver/silver chloride (3 M potassium chloride) equipped with CoralPor to decrease chloride release (MF-0256 by BASI). A platinum wire was used as a counter-electrode (diam. 0.5 mm, 99.99% trace metals). Deionized (DI) water from a Milli Q system ($> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, Millipore) was used to prepare each electrolyte solution and clean glassware. All electrochemical measurements were carried out using 130 mL of 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ solution prepared from 95.0-98.0 % H_2SO_4 (ACS reagent, Sigma Aldrich) diluted in DI water. Depending on the required lithium concentration ($[\text{Li}^+] = 10, 25, \text{ or } 32 \text{ g L}^{-1}$) a corresponding amount of Li_2SO_4 (99.7 %; Thermo Fisher Scientific) was added to the solution. Once the solutions were prepared, measurements of pH (with Mattler Toledo pH Electrode easy), conductivity (with Mattler Toledo conductivity Electrode, INLAB 738-ISM-5M) and kinematic viscosity (with Mattler Toledo Density meter Easy D30) were performed. Then, the electrolyte was saturated with N_2 for the conditioning and capacitive current measurements, and subsequently with H_2 (purity $\geq 99.9 \%$) to study HOR (bubbling maintained during experiments). In this paper, a platinum RDE (Pine Instruments, disk area = 0.1963 cm^2) is used as the working electrode. The Pt electrode surface is polished with a $0.05 \mu\text{m}$ alumina solution before use.

3.4.2. Electrochemical measurements

Before starting the experiments, the Pt working electrodes were conditioned in 0.1 M H_2SO_4 electrolyte under N_2 bubbling by cycling the potential of the electrode between 0 to 1.23 V vs. RHE at a high scan rate (100 mV/s) for 30 minutes. This run-in period was necessary to activate and clean platinum surfaces of any oxides in order to obtain reproducible, stable results. Next, a cyclic voltammogram (CV) was recorded at 20 mV/s to determine the electrochemical active surface area (ECSA) and obtain the capacitive current to subtract it from the faradaic current. The ohmic drop was also measured (between WE and reference) by electrochemical impedance spectroscopy at high frequency ($\text{Im}(z)=0$) to correct the potential from any variation associated with the electrolyte nature and the distance between working and reference electrodes.

The electrochemical reaction parameters were assessed using a potentiostat (Biologic SP300) controlled with EC lab software. In this paper, each result represents the average of triplicate measurements, and all potentials was referred vs. RHE. Experiments for the H₂ oxidation reaction at Pt electrode was performed by a rotating disk electrode immersed in 0.1 M H₂SO₄, + Li₂SO₄ (with [Li⁺] = 10, 25, and 32 g L⁻¹) H₂-saturated electrolytes. The rotation rates were in the range of 1000 to 3400 rpm. The potential window of the electrode was adjusted to stay within the electroactivity domain, to avoid the reduction and oxidation of water (solvent). In order to compare the different electrolytes under study, the results were normalized with the ECSA of Pt systematically measured before each test under N₂ and a fresh 0.1 M H₂SO₄ electrolyte. For comparison, ECSA was also calculated for electrolytes containing Li₂SO₄ by integrating the charge transfer of the hydrogen adsorption/desorption region in solutions saturated with N₂. The area under the hydrogen adsorption/ desorption peak minus the double-layer domain was divided by two, enabling calculation of the ECSA as shown in Eq.1. ^{23, 29, 92, 93}

$$ECSA_{cm^2_{Pt}} = \frac{A_{(V \cdot A)}}{v_{(V \cdot s^{-1})} \cdot \sigma_{(C \cdot cm^2_{Pt})}} \quad (25)$$

Where σ is the charge surface density of Pt^{19, 29, 92} (210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$), v is the scan rate (0.02 V/s) and A is the area under the peak (V.A). By obtaining the ECSA, it is thus possible to determine the efficiency of the hydrogen adsorption/desorption reaction on Pt surface, relative to its geometric surface of Pt. The efficiency (ϵ) obtained is expressed in $\text{cm}^2_{\text{Pt}}/\text{cm}^2_{\text{electrode surface}}$.

This procedure with systematic ECSA calculation allowed us to determine the electrode efficiency versus addition of lithium (losses of active Pt sites for H⁺ adsorption/desorption compared to H₂SO₄). The results expressed are nevertheless normalized according to the active surface of Pt electrode, measured under 0.1 M H₂SO₄ electrolyte to consider the losses of the active site.

3.5. Results and discussion

The effect of lithium concentration on the H₂ oxidation reaction was studied using a Pt electrode in 0.1 M H₂SO₄ with Li₂SO₄ for which the Li⁺ concentration varied between 0, 10, 25 or 32 g L⁻¹. These concentrations were selected to cover the full range between the absence of lithium and the dissolution limit of Li₂SO₄ in water. Before analyzing the impact of lithium on the reaction, it was necessary to verify whether its presence significantly influences ionic activity of the different electrolytes as well as of the active Pt surface at the electrode.

3.5.1. Cyclic voltammetry and ECSA

As previously indicated, determination of the active surface area allows comparison of catalyst efficiency according to the nature of the electrolyte used. In fact, a larger surface area of Pt available for hydrogen adsorption implies a higher catalytic performance per catalyst surface. To obtain this parameter relative to the capacity of adsorption and desorption of protons at the electrode, a cyclic voltammogram was recorded at a scan rate of 20 mV/s for several Li⁺ concentrations with a rotation rate of 1000 rpm. As shown in Figure 23, variation of this current gives an indication of changes at the electrode surface and their impact on its efficiency.

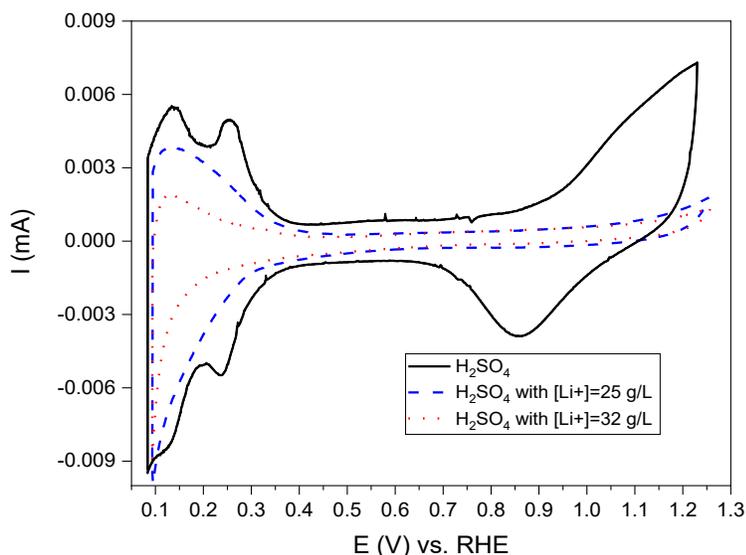


Figure 23. – Cyclic voltammograms of the bare flat Pt electrodes in 0.1 M H₂SO₄, 0.1 M H₂SO₄ with [Li⁺] = 25 g L⁻¹, and 0.1 M H₂SO₄ with [Li⁺] = 32 g L⁻¹ in solutions N₂-saturated

Two well-resolved H⁺ adsorption/desorption peaks were observed for the 0.1 M H₂SO₄ solution. One was located around 0.13 V and the other at 0.25 V. In the literature,^{45, 87, 94} these two peaks are respectively associated with the desorption of weakly (Pt (110)) and strongly (Pt (100)) adsorbed hydrogen atoms.^{35, 44, 45, 87, 94, 95} The CV under H₂SO₄, shows a slight shift towards positive potential between the desorption peaks relative to the adsorption peaks on the catalytic sites. A phenomenon well known in literature^{91, 96, 97} supports that such a positive potential shift and the change in the shape of the hydrogen oxidation curve are characteristics of the specific adsorption of sulfate (or bisulfate) to the Pt surface. It has also been reported that a faster adsorption process of (bi)sulfate followed of a slower desorption which can suppress (or block) the desorption process of protons causing this shift.

As observe in Figure 23, three main effects have been observed when lithium sulfate is added to the electrolyte; i) a significant decrease in the active surface, ii) the disappearance of the peak located around 0.25 V, and iii) a slight shift of the CV to positive potential. More precisely, the bare Pt electrode recorded a percentage efficiency of 98 % in H₂SO₄ environment, while decreases to 83 % and 35 % respectively were measured at Li⁺ concentrations of 25 and 32 g L⁻¹ (or respectively 1.8 M and 2.3 M of Li₂SO₄). These results demonstrate that an increase of Li₂SO₄ concentration promotes a decrease in the adsorption/desorption capacity of hydrogen on the active platinum, i.e. the efficiency of the reaction catalyst.

These phenomena can be attributed to the modification of electrode surface environment by the increase in sulfate adsorption and a strong presence of lithium ions close to the surface. These observations are consistent with the literature, revealing that H⁺ adsorption/desorption process is less efficient with the presence of such ion concentration which can limits' proton access to catalytic sites and modifies protonic activity^{44, 68}. In the same perspective, it was shown that a decrease of active surface and current density is observed as a function of increase sulfate ions, coming to absorb on the Pt surface^{91, 96, 97}.

Furthermore, the presence of alkali metal cation in supporting electrolytes are often considered as spectator or unclear contamination. However, recent experimental and theoretical studies suggest that electrolyte composition still has an impact on catalytic activity^{89, 90, 98}.

Initially, the properties of lithium (such as conductivity, mobility, and binding strength) are different from those of protons and result in changes in the physicochemical environment of the solution. In addition, Li^+ can also non-covalent interact with reaction intermediates, Pt surface or stabilize already adsorbed species. According to these authors' observations⁹⁸⁻¹⁰⁰, when alkali metal cation interact or stabilizes adsorbed species, these create a complex structure in form $\text{Pt-HX-Li}^+ \cdot [\text{H}_2\text{O}]_n$ or $\text{Pt-X-H}_2\text{O-Li}^+ \cdot [\text{H}_2\text{O}]_n$ (where X is the adsorbed species). Thus, these aggregates would be formed on the electrode surface causing a modification of effective ion concentration and inhibiting the movement of reagents to it^{89, 90, 100}. By comparing results reported in the literature with the ones obtained in our study conditions, we could interpret these variations as an adsorption effect of (bi)sulfate anions on Pt, stabilized by the lithium ion presence. Indeed, Li^+ , having a strong binding (and hydration) energy, would lead to the stabilization of the adsorbed species and deactivates some active site. Thus, complex formation ($\text{Pt-HSO}_4\text{-Li}^+ \cdot [\text{H}_2\text{O}]_n$ or $\text{Pt-SO}_4\text{-H}_2\text{O-Li}^+ \cdot [\text{H}_2\text{O}]_n$) would explain the more significant effect of sulfate adsorption involving the disappearance of the peak associated with the Pt(100)/Pt(111) crystal planes, as reflected in the CVs of Figure 23.

Finally, the shift of the CV towards positive potential is generally attributed to the literature^{89, 101, 102} to an increase in binding energies of adsorbed species which can also be correlated with an increase of pH. These observations support the previous hypotheses, stipulating a stabilizing interaction between Lithium and (bi)sulfate.

These different observations have been studied in the past for other alkali elements such as K_2SO_4 for HOR, supporting that the simple addition of salt in solution implies a loss or modification of the availability of Pt catalytic sites⁶⁸. However, if a decrease in Pt electrode efficiency for the H^+ adsorption/desorption reaction is observed, what about the intrinsic activity on remaining Pt sites?

3.5.2. Impact of lithium sulfate on mass transfer in HOR

To observe the possible influence of lithium ions on the HOR, the hydrodynamic voltammograms of H₂ oxidation at several rotation rates were measured. They are presented in Figure 2 for 0.1 M H₂SO₄ and 0.1 M H₂SO₄ with [Li⁺] = 32 g L⁻¹ on a bare Pt electrode. It is important to note that the hysteresis of H₂ oxidation current between the anodic and cathodic scan was fairly low and was neglected. For each curve, current density increased rapidly at low potential up to attain a plateau where only diffusion of H₂ limited the current density, i.e. the limiting current. Thus, two observations can be made for the same overpotential: i) the current density of HOR increased less significantly with the speed of rotation in the presence of lithium sulfate, and ii) limiting currents were higher by a factor of approximately 10 in the absence of lithium when compared with the same rotation speed.

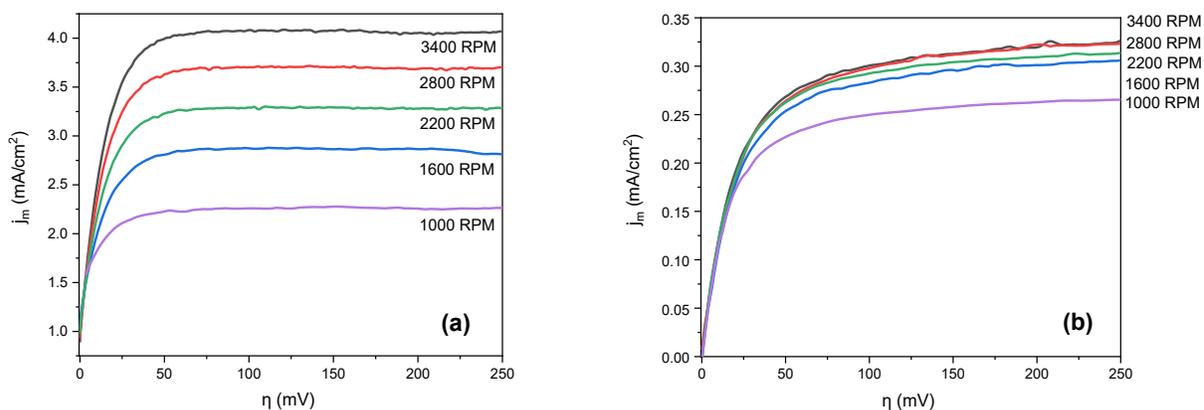


Figure 24. – Hydrodynamic voltammograms for H₂ oxidation on bare Pt electrode in different electrolytes: 0.1 M H₂SO₄ + (a) 0 g L⁻¹ and (b) 32 g L⁻¹ of Li⁺.

In fact, as shown in Figure 24a, current density increased rapidly to stabilize when overpotentials above 70 mV vs. RHE were applied, compared with stabilization after 250 mV for a concentration of 32 g(Li⁺)/L (Figure 24b). In the literature,^{35, 44, 45, 68, 88} a value near 4.0 mA cm⁻² of the limiting current density for a platinum electrode in H₂-saturated H₂SO₄ electrolyte is usually reported at 3400 rpm. The results presented in Figure 24a are thus in good agreement with reported values. This provides greater confidence in the method used to obtain the values in Figure 24b, where a limiting current of 0.35 mA cm⁻² for HOR on a bare Pt electrode in the presence of 32 g L⁻¹ of Li₂SO₄

lithium was measured. Thus, reaching a limiting current at higher overpotentials in the presence of lithium sulfate is associated with a change in reaction kinetics, while the decrease in absolute value of limiting current is related to the limitation of species transport or adsorption.

These observations lead to the conclusion that the presence of Li_2SO_4 results in changes to mass transport, delaying attainment of the steady state and decreasing the limiting current. On the other hand, modification of the electrode interface would be responsible for changes in the kinetics of HOR.

In electrochemistry, here ohmic losses can be neglected, the measured current is generally defined by the sum of the kinetic current and contribution from mass transport limitations. Thus, it was important that this study define whether the impact of adding lithium sulfate to the electrolyte influence physicochemical properties only, or also modified the reaction mechanism. Therefore, the use of a method such as RDE allows for the deconvolution between these two contributions. For a RDE experiment using a plane surface electrode, the measured current density (j_m) induced by the reaction is given by the Koutecky-Levich equation:¹⁰³

$$\frac{1}{j_m} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (26)$$

Where j_k corresponds to the kinetic current density in the absence of mass transfer effect and j_d represents the boundary-layer diffusion-limited current density, which can be expressed by the Levich equation:¹⁰³

$$j_d = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}C_0\omega^{1/2} \quad (27)$$

Where n is the number of electrons involved in the reaction, F ($C \text{ mol}^{-1}$) is the Faraday constant, D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) is the diffusion coefficient of H_2 in the electrolyte, v ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) is the electrolyte's kinematic viscosity, C_0 (mol cm^{-3}) is the reactant solubility in the electrolyte, and ω (s^{-1}) is the rotation rate. Substituting Eq. 3 in Eq. 2 gives a linear relation between j_m^{-1} depending on rotation rate, $\omega^{-1/2}$:

$$\frac{1}{j_m} = \frac{1}{BC_0\omega^{1/2}} + \frac{1}{j_k} \quad (28) \quad \text{where } B = 0.62nFD^{2/3}v^{-1/6}$$

Where $1/BC_0$ is the slope representing the current governed only by the mass transport effect associated with the diffusion of the species in solution, and $1/j_k$ is the intercept corresponding to the reaction kinetic current. Thus, Koutecky-Levich plots representing the j_m at different rotation rates for different lithium concentrations are represented for a given potential and vary according to it ^{35, 44, 45, 68, 88, 92, 104}. Thus, to ensure graph clarity and to allow for comparison, the Koutecky-Levich (K-L) plots compile the data for which the limiting current has been reached. Here, the K-L representation is mainly used to illustrate the modification of supporting electrolyte environment by the variation of the slopes for each Li_2SO_4 concentration.

The results obtained with the Koutecky-Levich slope in H_2SO_4 allow determining a BC_0 coefficient of $4.52 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ in pure 0.1 M H_2SO_4 in our conditions. This value is in relatively good agreement with various previously reported values of $5.57 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ ⁶⁸ ; $6.54 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ ^{35, 44, 63} and $6.74 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ ¹⁰⁴.

Based on this encouraging result, the study was extended to assess the impact of lithium sulfate concentration on the HOR on bare Pt electrodes.

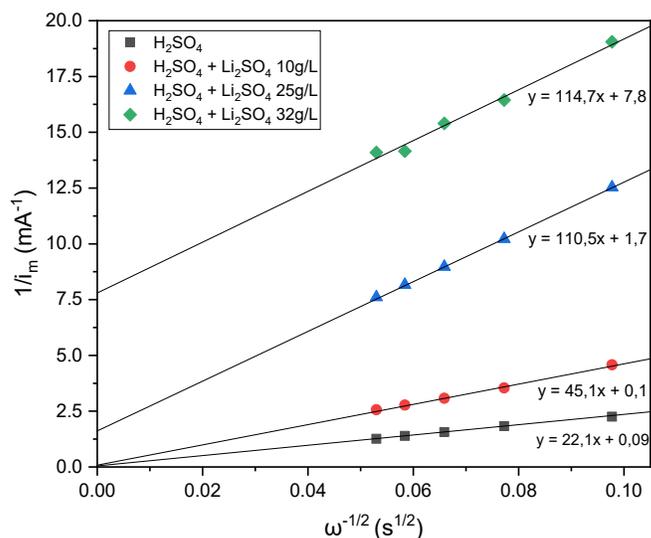


Figure 25. – Koutecky-Levich plots for H_2 oxidation on Pt bare electrodes at $\eta = 100 \text{ mV}$ in 0.1 M H_2SO_4 ; and at $\eta = 250 \text{ mV}$ for 0.1 M H_2SO_4 with $[\text{Li}^+] = 10, 25$ and 32 g L^{-1} .

As shown in Figure 25, significant increases in the Koutecky-Levich slope and interception were obtained with increasing Li^+ concentration. Being a reciprocal function, these observations show two phenomena with i) an increase in the mass transfer effect by the increasing slope, and ii) a decrease in the kinetic current density with increased interception. As the rising slope is then associated to a change in the physicochemical properties of the environment, this implies a direct decrease in the parameters of the diffusion coefficient, D and of the solubility of H_2 in the electrolyte, C_0 as well as an increase in the kinematic viscosity, ν . Although it is of prime importance, determination of these respective values is outside the scope of this study but, the variation of these values will be evaluated. As reported in the literature¹⁰², in strongly acidic environment the HOR occurs very fast. Thus, in our study conditions, the reaction kinetics is highly sensitive to variations of transport parameters and can be easily impacted, even limited, by the diffusion of the species at the catalytic sites. It is therefore crucial to quantify the impact of lithium sulfate on the mass transport, to understand the system limitations.

Tableau 1. – Values of pH, conductivity, kinematic viscosity, Koutecky-Levich slope and kinetic current density of Pt electrode for different Lithium concentration.

Li^+ concentration (g L^{-1})	pH	Conductivity (mS cm^{-1})	ν kinematic viscosity ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	BC_0 Pt _{electrode} ($10^2 \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$)	i_k Pt _{electrode} (mA^{-1})
0	0.78	87.4	1.01	4.52	10.13
10	1.07	93.3	1.36	2.21	7.66
25	1.09	100.1	2.33	0.90	0.56
32	1.10	105.7	3.13	0.87	0.13

As observed in Table 1, BC_0 decreases significantly depending on the lithium sulfate concentration added. In the same perspective, the kinematic viscosity measurement increases and agrees with the evolution of BC_0 , according Levich's equation (Eq. 27). The trend of these results can be correlated with K_2SO_4 studies in literature⁶⁸, where addition of alkali salt in solution leads to a significant decrease in species diffusion and an increase in kinematic viscosity. For an added concentration of K_2SO_4 , approaching an equivalent concentration of 10 g L^{-1} of Li^+ in this study, the calculated BC_0 value is $4.2 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ compared to a value of $5.57 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$ without potassium sulfate.

In our case, addition of 10 g L^{-1} of Li^+ concentration yields a value of $2.2 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2} \text{ rpm}^{-1/2}$, which is less than half of the BC_0 in H_2SO_4 . The variation being similar and in good agreement with our observations, the impact of lithium sulfate is nevertheless more important on BC_0 evolution compared to potassium sulfate. This difference can be explained by the solvation number of alkaline cations, which is three times lower for K^+ than for Li^+ ^{37, 40, 105}.

As noted by many studies^{24, 38-40, 42, 105-107}, these phenomena of ion solvation and hydration energy play a key role in species transport mechanisms. Indeed, the three parameters (D , C_0 , v) characterizing the species transport described by Levich equation, are mainly influenced by the bound and free water distribution. According to these studies^{90, 91, 99}, the addition of highly concentrated salt considerably affects the ionic strength, i.e. the activity of the solution. Thus, dissolution is then more difficult and affects the diffusion and mobility of species in solution with the same trend.

To evaluate the lithium sulfate's impact on these parameters depending on literature, these ions will be considered as partially and totally dissociated (SO_4^{2-} , HSO_4^- , LiSO_4^- , Li^+). Concerning the sulfate and bisulfate anions, they will quickly adsorb to the Pt surface depending on the binding energy $M-X$ (or $X = \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{HSO}_4^- < \text{SO}_4^{2-}$) and cause a reorganization of the anionic lattice of the solution. Thus, it was demonstrated that hydration layer around the anion played an important stabilizing role⁹⁷.

Then, it was shown in the literature^{90, 98-100} that lithium ion presence influences the relative permittivity of the solution resulting in a reduction of species dissolution. Moreover, this non-covalent interaction between lithium and (bi)sulfate ions leads to a modification of effective ion concentration at the electrode surface. The formation of these complexes at the Pt surface, implies a diffusion decrease resulting by an increase of K-L slope¹⁰⁰.

The diffusion process being mainly driven by the free water molecules in solution gets more difficult when the ion concentration increases. Indeed, to allow the complete dissolution of SO_4^- , Li^+ and H^+ ions the number of water molecules required is respectively 12, 6 and 4 ^{108, 109}. Moreover, in the presence of lithium ions, free water molecules tend to drastically decrease with lithium amount, due to its high solvation number and higher hydration energy compared to H^+ .

The diffusion properties of the solution are directly impacting. In addition, this lack of free water especially on the surface of the electrode, makes the proton desorption and dissolution more difficult. Thus, given the previous observations made in the literature ^{24, 37-40, 42, 105-107}, the decrease of BC_0 observed during our experiments can be explained by the absorption of sulfate being stabilized by the lithium and by the water distribution that is also significantly impacted. These phenomena would amplify the species transport resistance and the decreased Pt catalytic activity.

Finally, as presented in table 1, after adding the lithium salt a slight increase of pH is observed. Being a neutral salt, this increase in pH is counterintuitive. However, this variation can be attributed to the formation of HSO_4^- and $\text{Li}(\text{HSO}_4)$ ions that alkalize the solution. The formation of these ions and complexes adsorbed on the Pt surface can also be supported by the slight fluctuation of conductivity measurements. Indeed, the added Li_2SO_4 concentrations are respectively 0.72 M, 1.8 M and 2.3 M and should significantly increase molar ionic conductivity if this salt are completely dissociated. Thus, this phenomenon confirms the hypothesis of complex formation mentioned above and enables to increase the free water in solution.

BC_0 determination was important to correctly assess the HOR kinetic current for Pt in the presence of lithium sulfate. As evidenced by the increase of the y-intercept value in Figure 26, a change in reaction kinetics is also observed depending on overpotential, with the evolution of lithium concentration.

3.5.3. Impact of lithium sulfate on kinetics of hydrogen oxidation reaction

In order to obtain a more complete study of the impact of lithium ions on the HOR, Tafel plotting is proposed. The logarithmic representations of Tafel relating the overpotential and current density enable comparison of the kinetic current density for each Li_2SO_4 concentration at bare Pt electrode. This data is presented in Figure 26.

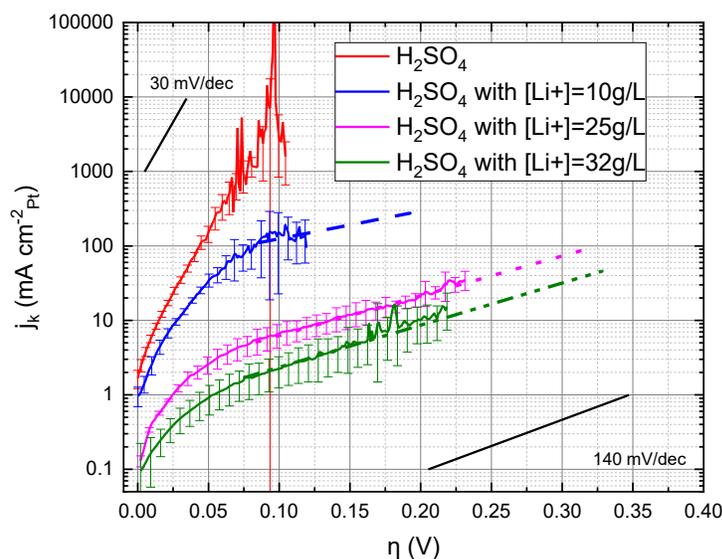
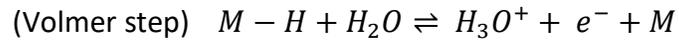
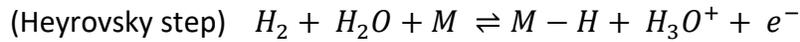


Figure 26. – Mass transfer corrected Tafel plot for H₂ oxidation reaction on Pt electrode in 0.1 M H₂SO₄ electrolyte for different Li⁺ concentrations.

As shown in Figure 26 for the H₂SO₄ electrolyte, the obtained semi-logarithmic plots correspond to the shape and the slope reported in the literature⁷⁸. With the addition of lithium ions in solution, the Tafel slopes showed a significant decline as a function of the overvoltage. In addition to observing a decline in the kinetic current j_k , the presence of lithium modified the slope of the Tafel curve.

By definition, kinetics is the study of chemical reaction rates described by a reaction mechanism. For HOR, two mechanisms (or a combination of the two) are frequently used to describe the absorption/desorption of hydrogen on the platinum surface either Tafel-Volmer, Heyrovsky-Volmer, or a combination of Tafel/Heyrovsky-Volmer.^{44, 45, 68, 78} The selected mechanistic path depends primarily on the electrode material, the nature of the electrolyte, and the overpotential applied. The advantage of the Tafel representation is that it offers an opportunity to observe the type of mechanism used to carry out the reaction, depending on the value of the slopes (mV per decades of current).



An extended review^{78, 110-113} of the interpretation of Tafel slope values for the HOR was used to better understand the impact of lithium. This review⁷⁸ demonstrated a rigorous analysis of experimentally-observed Tafel slopes, to be used as a reference to associate the experimental plotted slopes with the theoretical mechanistic reaction steps. It is also proven that in electrocatalysis, the Tafel slopes are highly dependent on the coverage surface (θ).

Thus, in this paper, a simulation was obtained through a more exact Butler-Volmer equation, considering the coverage dependence, and different experimental studies to allow a thorough analysis of the three possible mechanisms. Conventionally, the Tafel slope analysis provides insight into the different mechanistic steps driving the reaction.

As mentioned in this review, obtaining a slope of 30-40 mV dec⁻¹ may indicate low surface coverage by the hydrogen atom ($\theta \cong 0$), meaning that adsorption/desorption occurs rapidly. In this case, the Tafel-Volmer mechanism is promoted. This conclusion appears to agree with our observation for data obtained without lithium.

In the presence of lithium sulfate, as illustrated previously by the decrease in electrode efficiency (i.e. active Pt sites), the surface coverage of Pt would be modified and approach a higher coverage scenario ($\theta \leq 1$), depending on the concentration. In fact, as demonstrated in Figure 5, the Tafel slopes for HOR with lithium occur rapidly at lower potential and are modified by an observed decline slope, rapidly reaching values close to 120-140 mV dec⁻¹. According to simulations, the Heyrovsky-Volmer mechanism (120 mV) is favoured for higher surface coverage ($\theta \leq 1$), representing a slower adsorption/desorption process. Moreover, the presented results with lithium sulfate show that, when stabilized, Tafel slopes are independent of lithium concentration (120-140 mV dec⁻¹), with only the kinetic current density and the overpotential values of stabilization evolving with Li⁺ concentration.

Thus, this stabilization phase would correspond to an increase in the Pt surface coverage by Li^+ interaction, leading to a transition phase towards a Heyrovsky mechanism. In the case of HOR on bare Pt, Tafel slopes is reached at 100, 80 and 60 mV for 10, 20 and 32 g L^{-1} of Li^+ respectively. Moreover, considering higher overvoltage provides more energy to Pt catalyst for performing HOR, the reaction should occur more rapidly, as observed for results with H_2SO_4 only (30 mV dec^{-1}). However, with the opposite result, the lithium sulfate presence induces a surface coverage dependence ($\theta \leq 1$) which implies a decrease of the reaction rate. This phenomenon is reflected by a slower adsorption mechanism, proportional to salt concentration.

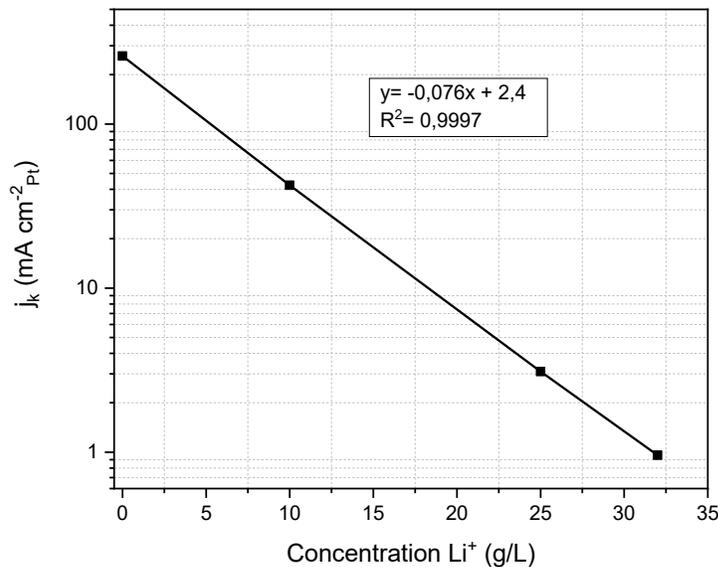


Figure 27. – Dependence of kinetic current density on the concentration of Li^+ added for H_2 oxidation on Pt at $\eta = 50$ mV.

Figure 27 shows the plots of j_k vs. the $[\text{Li}^+]$ added in the electrolyte. Obtention of this relationship indicating the existence of a proportionality dependence between the coverage surface by the lithium sulfate adsorption at the Pt interface and the Li^+ concentration added. Once again, this supports the scenario of higher surface coverage and slower adsorption/desorption process caused by the adsorption of (bi)sulfate on the catalyst and stabilized by Li^+ , inhibiting its catalytic^{91, 96, 97}.

In conclusion, due to steric hindrance from Li^+ , SO_4^{2-} surrounded by water of Pt sites, we interpret this modification of Tafel plots as a transition from a Tafel-Volmer to a Heyrovsky-Volmer mechanism, independently of any H_2 diffusion or electrode efficiency evolution. Thus, in addition to a significant decrease in kinetic current density, the presence of lithium sulfate also interferes with the reaction mechanism.

3.6. Conclusion

In conclusion, it was possible to experimentally study the influence of lithium sulfate on the kinetics of HOR in 0.1 M H_2SO_4 with variations of the lithium concentration from 10 to 32 g L^{-1} . The RDE technique proved to be efficient and allowed the deconvolution of the transport and kinetic parameters since limiting currents were reached. Indeed, the results obtained, being repeatable and satisfactory, enable to relate the various observed phenomena to the existing literature studies on other systems.

Firstly, the determination of active surface under N_2 is conducted, to observe the electrode surface modification caused by lithium sulfate addition. The results obtained highly suggest the adsorption of (bi)sulfate anions, being stabilized by lithium ion presence. Thus, the formation of such a complex at the electrode surface, modifies the ion effective concentration and blocks access to the reactants, reflected by a decrease of active surface. Secondly, the analysis of the results through the Koutecky-Levich equation shows that the presence lithium sulfate decreases the current associated with species transport. This negative variation is reflected by a decrease of the diffusion coefficient, D and solubility of H_2 in the electrolyte, C_0 , as well as an increase of the kinematic viscosity, ν . These observations concluded an important modification of the supporting electrolyte environment (mobility, protonic activity, bound and free water distribution), also influencing the kinetic of reaction. Subsequently, a decrease in the kinetic current was observed through the Tafel representation, indicating the presence of a negative interaction between the lithium sulfate ions and the Pt interface for HOR. Furthermore, Tafel representations indicate a change of reaction mechanism from a Tafel-Volmer to a Heyrovsky-Volmer or a contribution of the Tafel/Heyrovsky-Volmer mechanism for HOR on the Pt.

Finally, with these results, investigation of the lithium sulfate impact on a Pt/C-Nafion composite electrode would be particularly interesting for the industrialization of this new HDA technology.

3.7. Acknowledgments

This work was supported by the « Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier » from the Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT) and Nemaska Lithium (2017-MI-202414).

Nicolas Sacré also acknowledges the MITACS Acceleration program.

We also thank Prof. Shuhui Sun and researcher Haixia Zhang of INRS-EMT (Varenes, QC, Canada) for providing us Pt RDE electrode and Professor Dominique Rocheford's laboratory at the University of Montreal, which allowed the kinematic viscosity measurements.

Chapitre 4 – Architecture, préparation et optimisation d’une ADH

Lors des précédentes étapes du projet, le fonctionnement d’une ADH et l’étude fondamentale de la réaction d’oxydation de l’hydrogène pour une électrode de Pt ont été démontrés. Dans un objectif d’optimisation des performances de l’électrode, une étude sur la composition de la couche catalytique est réalisée. Premièrement, la présence d’une couche catalytique similaire à celle utilisée pour l’ADH est étudiée en présence du sulfate de lithium pour HOR. Ensuite, un plan d’expérience est développé afin de mieux comprendre les différents phénomènes et les composantes influençant la réaction.

4.1. Influence du sulfate de lithium sur la réaction d’oxydation de l’hydrogène en présence d’une couche catalytique

Les conclusions obtenues de l’étude RDE sur une surface plane de Pt ont permis de démontrer l’influence négative du sulfate de lithium sur les propriétés du catalyseur et sur la réaction d’oxydation de l’hydrogène. Il serait donc intéressant de rendre applicable cette même étude pour un système comparable au système à optimiser (ADH).

Ainsi, ces travaux sont menés pour une électrode composite Pt/C-Nafion préparée avec une formulation similaire à celle des ADHs de référence. En utilisant les mêmes conditions expérimentales, il est possible d’évaluer l’impact du sulfate de lithium sur la réaction en présence d’une couche catalytique. Cette étude préliminaire à l’optimisation de l’ADH permet également de comparer les deux configurations d’électrode afin de déterminer les effets de la présence d’une couche catalytique constitués de nanoparticule de Pt et de Nafion. En pratique, cette configuration est largement utilisée étant donné l’augmentation considérable de la surface active pour une même surface géométrique.

Dans un premier temps, la surface active est déterminée pour évaluer les performances catalytiques de cette nouvelle configuration en présence et absence de sulfate de lithium.

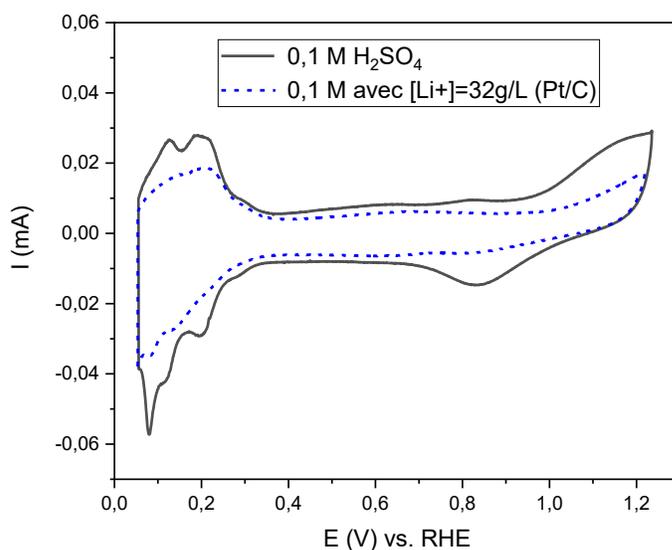


Figure 28. – Voltammogrammes cyclique d'une l'électrode Pt/C-Nafion dans des solutions de 0,1 M H₂SO₄ et 0,1 M H₂SO₄ avec [Li⁺] = 32 g L⁻¹ saturées en N₂.

Comme observé à la Figure 28, l'addition du sulfate de lithium pour une concentration saturante cause une diminution de la surface active. Cependant, en comparant la perte d'efficacité entre les deux électrodes (se référer à la Figure 23), l'effet d'adsorption du sulfate pouvant être stabilisé par Li⁺ semble diminué en présence d'une couche catalytique. Considérant les résultats précédents pour une surface de Pt et ceux reportés dans la littérature ^{3, 107, 114, 115}, il serait possible d'interpréter cet effet de deux façons. La première approche, justifierait ce comportement par une augmentation de la disponibilité des sites actifs, étant donnée la surface active du Pt plus élevée dans cette configuration. La deuxième approche indiquerait la possibilité d'une interaction entre le Nafion et le Li⁺ venant diminuer la concentration effective d'ion lithium à la surface du Pt. De plus, le Nafion jouant le rôle de liant dans la couche catalytique pourrait protéger certains sites catalytiques de l'adsorption du sulfate.

Ensuite, l'équation de K-L est utilisée afin d'étudier ce même impact sur le transport des espèces aux sites catalytiques pour les deux configurations d'électrode.

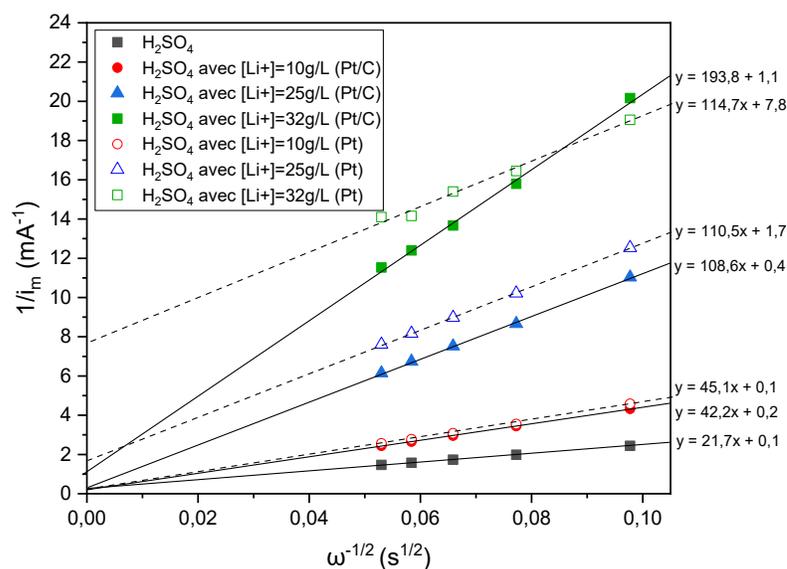


Figure 29. – Graphiques de Koutecky-Levich pour l'oxydation de l'hydrogène sur les électrodes de Pt et de Pt/C -Nafion à $\eta = 100$ mV pour les solutions de H_2SO_4 0,1 M ; et à $\eta = 250$ mV pour du H_2SO_4 0,1 M avec $[\text{Li}^+] = 10, 25$ et 32 g L^{-1} .

À première vue, les résultats obtenus avec l'électrode Pt/C-Nafion suivent la même tendance que l'électrode Pt, interprétés par une augmentation significative de la pente de K-L causée par la présence de sulfate de lithium. Avant de discuter des différents effets possibles, il est important de comparer les deux systèmes.

La comparaison de ces deux configurations d'électrode, démontre qu'à faible concentration de Li_2SO_4 les paramètres associés aux transports des espèces (BC_0) ne semblent pas varier de manière significative (1-5%). Cette observation permet de conclure que le courant limite décrivant le transport des espèces dépendrait seulement de la concentration en sulfate de lithium ajoutée, et non de la configuration de l'électrode Pt/C. Ainsi, à plus faible concentration Li_2SO_4 les sites catalytiques seraient principalement exposés à l'électrolyte de support et le Nafion n'aurait pas d'impact significatif sur la diffusion du H_2 .

Néanmoins, pour une concentration saturante de lithium (32 g L^{-1}), la présence de Nafion dans l'électrode Pt/C démontre une variation considérable du facteur BC_0 par rapport à l'électrode de Pt. L'observation d'une augmentation significative de la pente à 32 g L^{-1} indique un déclin du transport des espèces. Comme démontré dans le chapitre 3, l'augmentation conséquente d'ions en solution diminue les molécules d'eau libres et affecte directement le transport des espèces. Cependant, en présence de Nafion cette diminution est plus significative à des concentrations saturantes de Li^+ . En effet, le nombre de solvations de l'ion lithium dans le Nafion étant plus importante qu'en solution (4 molécules d'eau libre en solutions vs 15-20 molécules d'eau libre dans le Nafion), entraîne une déshydratation du polymère impactant directement la conductivité et les mécanismes de transport^{37-40, 107, 114}. Ces observations démontrent l'importance de l'hydratation du système, mais également une interaction possible entre le lithium et la Nafion.

En ce qui concerne l'étude des paramètres cinétiques, les courbes de Tafel démontrent une réduction de la cinétique de réaction en fonction de la concentration en Li^+ .

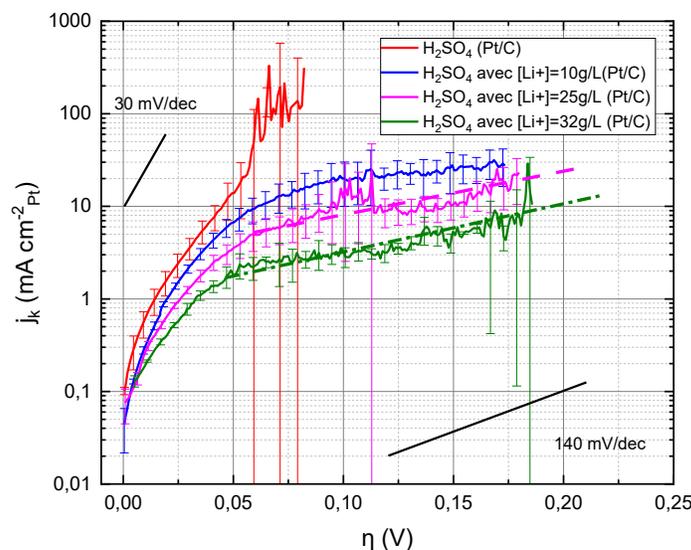


Figure 30. – Représentation logarithmique de Tafel corrigé par le transfert de masse pour la réaction d'oxydation de l'hydrogène sur l'électrode Pt/C dans un électrolyte H_2SO_4 0,1 M pour différentes concentrations de Li^+ .

En comparant les pentes de Tafel présenté à la Figure 30 avec les pentes de Tafel pour l'électrode de Pt (voir Figure 26), on dénote une diminution de l'effet du sulfate de lithium sur la densité du courant cinétique ainsi qu'un changement dans la forme des courbes de Tafel. Considérant les résultats obtenus avec l'électrode de Pt et ceux décrits dans la littérature^{44, 45, 68, 78}, ces observations appuieraient les hypothèses précédentes. En effet, la diminution moins significative de la cinétique pourrait être expliquée par la présence de nanoparticules de Pt qui augmenterait la surface active électrochimique. Ainsi, l'impact de l'adsorption du sulfate sur le Pt serait réduit par la disponibilité d'autres sites actifs présents dans la couche catalytique. Ensuite, la modification de l'allure des pentes de Tafel pourrait être interprétée comme une contribution du Nafion sur la cinétique de réaction. En effet, le Nafion étant responsable du transport des protons, lorsque celui-ci interagirait avec le Li^+ il viendrait retarder la circulation des protons et ralentir le mécanisme de désorption caractérisé par l'étape de Volmer. Ainsi, une allure plus courbée des pentes de Tafel est attendue (voir les analyses mécanistiques des pentes de Tafel à la section 2.1.1.1d).

Pour conclure, ces résultats indiquent l'effet bénéfique de l'utilisation du Nafion et la présence de nanoparticules de Pt pour les applications nécessitant une HOR, en présence d'un sel de lithium. En effet, il a été prouvé qu'une configuration Pt/C-Nafion serait plus efficace d'un point de vue cinétique. De plus, il est également démontré que le sulfate de lithium ayant un impact négatif sur la réaction peut être limité en présence de Nafion. Ces résultats faisant l'objet d'un deuxième article en cours de rédaction, ont apporté une meilleure compréhension de l'influence de la couche catalytique.

4.2. Architecture

Comme discuté précédemment, le principe de fonctionnement d'une ADH dépend principalement de la composition de la couche catalytique où se produit la réaction. Celle-ci est constituée de différents composants ayant chacun un rôle déterminant et influence directement l'efficacité de l'ADH.

Conséquemment, afin d'acquérir une meilleure compréhension des liens entre la composition de la couche catalytique et l'importance de ses composantes sur la performance de l'électrode, une étude plus approfondie est réalisée par le biais d'un plan d'expérience.

Comme il est illustré aux figures 9 et 10 (chapitre 1), la réaction se produit plus précisément à l'intersection entre le platine (catalyseur permettant la réaction), le Nafion (conducteur ionique, assurant le transport des protons et l'adhésion des composantes) et la couche microporeuse de carbone (conducteur électronique, jouant également sur la porosité de la couche catalytique).

L'intersection de ces trois composantes opérant en synergie caractérise les sites catalytiques disponibles pour la réaction et sont directement influencés par la proportion de chacun. Étant donné que la densité du courant dépend directement du nombre de sites actifs disponibles, il est question d'optimiser les points de contact entre ces trois phases. La difficulté ici, est de considérer les nombreux effets interdépendants de chaque composante et l'impact de leurs variations sur les aspects physiques (ou mécaniques) de l'ADH.

De ce fait, il est important d'évaluer :

- L'impact et l'importance de chaque composante
- Les interactions et les relations entre ces composantes et leurs impacts
- L'optimisation des proportions faisant appel à un optimum de second ordre

Pour ces différentes raisons, l'utilisation d'un plan d'expérience s'avère l'approche la plus appropriée pour mener cette étude. Le plan d'expérience est un outil statistique, qui permet l'identification des meilleurs paramètres pour l'optimisation d'un système complexe (ADH), en un minimum d'expériences dont l'ADH. Bien que de nombreuses études d'optimisation aient été effectuées pour les PEMFCs^{26, 27, 75, 88}, les conditions, les dimensions et les fonctionnalités de l'ADH diffèrent.

Avant de commencer la préparation et la réalisation du plan d'expérience, il est nécessaire de définir les limitations du système, tant au niveau de la préparation que des résultats et conclusions qu'il est possible d'obtenir.

4.3. Préparation d'une ADH

Pour l'assemblage d'une ADH, une encre est élaborée selon les proportions définies de la couche catalytique et ensuite déposée par spray sur une GDL commerciale. Lors de la préparation d'une couche catalytique, les matériaux utilisés sont disponibles commercialement sous forme de nanoparticules de Pt/C selon un certain ratio (70 wt. % de Pt/C; 40 wt. % Pt/C; 10 wt. % Pt/C). Le Nafion est ensuite ajouté en fonction de la quantité de carbone présent avec un rapport massique entre le Nafion et le carbone (N/C). Cette méthode de préparation inspirée des piles à combustible permet d'assurer un contrôle de la composition de la couche catalytique finale. Cependant, cette méthode de préparation ne permet pas la variation d'une seule composante (Pt, Carbone, Nafion), mais plutôt la variation de proportion et de dispersion de ces composantes dans la couche catalytique. Pour assurer la reproductibilité du dépôt des différentes couches catalytiques, la proportion volumique à déposer et la quantité de matière sont conservées. Cette adaptation permet de standardiser la consistance de l'encre et de contrôler les pertes associées aux étapes du procédé. Dans l'objectif de définir les délimitations du plan d'expérience, des MEAs sont testées et observées au MEB, pour des configurations aux compositions extrêmes. Même si ces tests ne figurent pas dans le plan d'expérience, ils permettent d'assurer la réalisation de l'ensemble des expérimentations du modèle de plan défini.

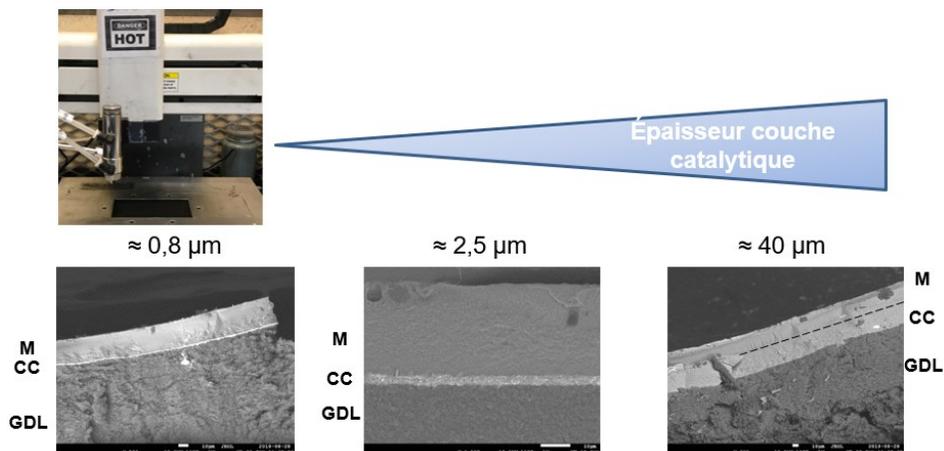


Figure 31. – Représentation d'une coupe transversale d'une MEA observée au MEB pour des épaisseurs de couche catalytique de 0,8 (70 wt. % et 0,6 N/C); 2,5 (40 wt. % Pt/C et 0,9 N/C) et 40 (10 wt. % et 1,2 N/C) μm

Illustrés par les clichés de la figure 31, les observations MEB démontrent l'homogénéité de la couche catalytique, quelle que soit la variation d'épaisseur de celle-ci, en fonction des types et ratios de matériaux utilisés. Comme observé, l'épaisseur du dépôt peut varier d'un facteur de 50 et entraîner des répercussions directes sur l'efficacité de l'ADH.

Dans les essais préalables d'une première version du plan d'expérience, des limites de compositions choisies ont clairement montré des limites structurelles. Conséquemment, un ajustement de la quantité maximale de Nafion a été nécessaire pour garantir la bonne tenue mécanique des ADHs.



Figure 32. – Illustration d'une MEA présentant une proportion de Nafion minimale pour des ratios et quantités de Pt/C standard (40%)

D'ailleurs, la figure 32 illustre qu'une MEA avec une proportion de Nafion de 0,5 N/C ($N=0,09 \text{ mg.cm}^{-2}$) présente une mauvaise adhésion de la couche catalytique avec la membrane. Cette valeur de 0,5 N/C n'est donc pas une bonne limite inférieure.

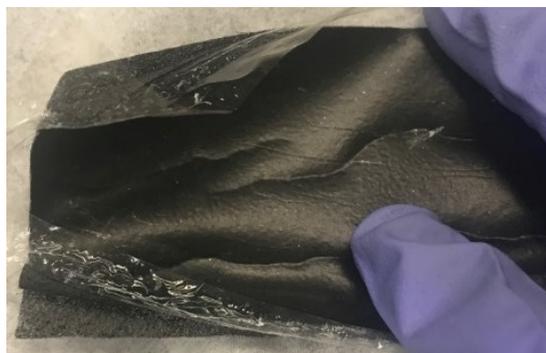


Figure 33. – Illustration d'une MEA de composition à l'extrême supérieur représentant une couche catalytique épaisse de $40 \mu\text{m}$

De la même manière, pour une limite supérieure, une seconde MEA est ensuite testée avec des quantités et proportions maximales de chaque composante.

Comme illustrée par la figure 30, la présence d'une quantité trop importante de Nafion engendre un stress mécanique important dans la couche catalytique, qui à la suite du pressage de la membrane résulte en une délamination de l'ADH. Ces observations ont toutefois apporté des conclusions importantes sur l'influence et les limitations de la présence de Nafion dans la couche catalytique. Conséquemment, par rapport à une composition de référence (Standard des PEMFCs) et les tests effectués, une teneur minimale et maximale de Nafion a pu être définie dans une seconde version du plan d'expérience dont les résultats sont présentés dans la section suivante.

4.4. Optimisation de la composition de la couche catalytique

Les plans d'expériences sont principalement utilisés dans des études de recherche et de développement⁷⁰⁻⁷². Suivant une série d'analyses et de statistiques, la matrice d'un plan d'expérience assure l'évaluation des impacts individuels et combinés des facteurs étudiés, tout en proposant une solution optimale des paramètres d'entrées. L'avantage principal de son utilisation réside dans la diminution conséquente du nombre d'expériences à réaliser, sans pour autant sacrifier la qualité de l'étude. Selon l'objectif du projet et la complexité du fonctionnement de l'ADH, l'utilisation d'un plan d'expérience représente une stratégie de choix.

4.1.1. Objectif et limitation de l'étude

Dans un premier temps, il est question de définir les objectifs et les limitations de l'étude. Cette étape permet d'avoir un aperçu global des paramètres à considérer, de la faisabilité du plan et du nombre d'expérience requis.

Dans notre cas, la réalisation des tests préalables aux niveaux extrêmes de chaque paramètre d'entrée (-1; -1; -1) et (+1; +1; +1), a permis d'adapter les bornes et de confirmer la réalisation du second plan d'expérience redéfini (cf. limite structurelle des MEAs présentée en 4.2).

4.1.2. Identification et choix des réponses

La seconde étape consiste à déterminer le type de réponses décrivant le mieux l'influence de la variation des facteurs d'entrée. Le choix des paramètres de sorties (réponses) est important puisqu'il permet l'interprétation et la modélisation de la variation des paramètres à l'étude.

Dans le cas présent, trois réponses sont privilégiées pour l'analyse :

- i. Résistance de la cellule en début de test, à une densité de courant de 4 kA m^{-2} .

La résistance est un paramètre important et indicatif du fonctionnement de la réaction. En effet, la résistance caractérise principalement le surplus d'énergie nécessaire pour effectuer la réaction. Elle donne également un aperçu de l'impact de l'épaisseur de la couche catalytique et les limitations associées aux transports des espèces vers les sites catalytiques.

- ii. L'évolution de la résistance en fonction de la durée du test (Normalisé sur 100 h).

L'analyse de cette réponse permet d'indiquer l'évolution et le réarrangement de la configuration de l'électrode. (Conditionnement des phases polymériques)

- iii. La surtension à l'anode, exprimée selon : $\eta^{\text{Rfree}}_{\text{ADH}} = V_{\text{cell}} - V_{\text{cathode}} - i \cdot R_{\text{cell}}$.

L'analyse de cette dernière réponse est la plus révélatrice pour la détermination de l'optimum souhaité. Elle permet l'étude plus directe de l'impact des facteurs d'entrée sur l'efficacité de l'ADH, en s'affranchissant principalement de la résistance de cellule. Pour une application industrielle, une surtension $\eta^{\text{Rfree}}_{\text{ADH}}$ minimale est préférée. Le choix de cette variable a été adapté pour une valeur standardisée de la cathode, suite aux analyses des résultats.

4.1.3. Détermination des facteurs d'entrée et des niveaux étudiés

L'étape suivante consiste à définir les facteurs d'entrée étudiés et identifier ceux étant contrôlables et non contrôlables. Lors du choix de ces paramètres, l'une des difficultés est la détermination du domaine d'étude. Le domaine de variation des facteurs doit permettre de couvrir le domaine réel d'utilisation, sans pour autant étudier des paramètres ne présentant pas d'intérêt pour une application industrielle.

Dans le cas présent, le choix des facteurs d'entrée doit être fait en considérant l'impact de la variation de chacun et les limitations du système tel que :

- i. Quantité minimale de Nafion pour assurer l'adhésion de la membrane
- ii. Ratio maximal de Nafion, car celle-ci est proportionnelle au carbone (N/C) et influence l'épaisseur de la couche catalytique.
- iii. Épaisseur optimale de la couche catalytique afin d'éviter l'isolation ou l'inefficacité de certains sites catalytiques.

Étant donné que la couche catalytique est constituée de trois composantes, trois facteurs d'entrée sont sélectionnés aux proportions suivantes pour trois niveaux d'étude (-1; 0; +1)

Tableau 2. – Valeurs des facteurs d'entrée et niveau de variation choisie

	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
Ratio Nafion (N/C)	0,6	0,9	1,2
Qté Pt (mg/cm ²)	0,1	0,2	0,3
Pourcentage Pt/C (%)	70	40	10

i. Ratio de Nafion (N/C)

La variation de ce facteur d'entrée dépend de la quantité de carbone (N/C). Il est directement relié à l'épaisseur de la couche catalytique. Selon les tests effectués préalablement, les bornes inférieures (-1) et supérieures (+1) sont définies pour des proportions de 0,6 N/C et 1,2 N/C respectivement.

ii. Quantité de Platine (mg/cm²)

La variation de la quantité de Pt doit être importante afin d'assurer un impact réel sur les résultats du banc de test spécialement conçu pour cette nouvelle technologie. Selon des études menées sur les PEMFCs^{47, 116}, la quantité usuelle avoisine les 0,15 mg.cm⁻². Il a également été démontré qu'une quantité de Pt inférieure à 0,10 mg.cm⁻² présentait une activité limitée par la cinétique.

Cependant, une autre étude¹¹⁷ met en avant l'augmentation de l'efficacité de la réaction lorsque la quantité de platine est plus grande. Pour ces raisons, les niveaux -1 et +1 choisis, pour ce facteur d'entrée, sont de 0,1 mg.cm⁻² et 0,3 mg.cm⁻².

iii. Pourcentage de Pt/C (%)

La variation du pourcentage massique de nanoparticule de platine sur carbone permet de définir la variation de la quantité de carbone présent, en fonction du platine. Ce paramètre est représentatif de la dilution (dispersion) du Pt sur le carbone. Celui-ci permet d'évaluer entre autres la dispersion des sites actifs dans la couche catalytique.

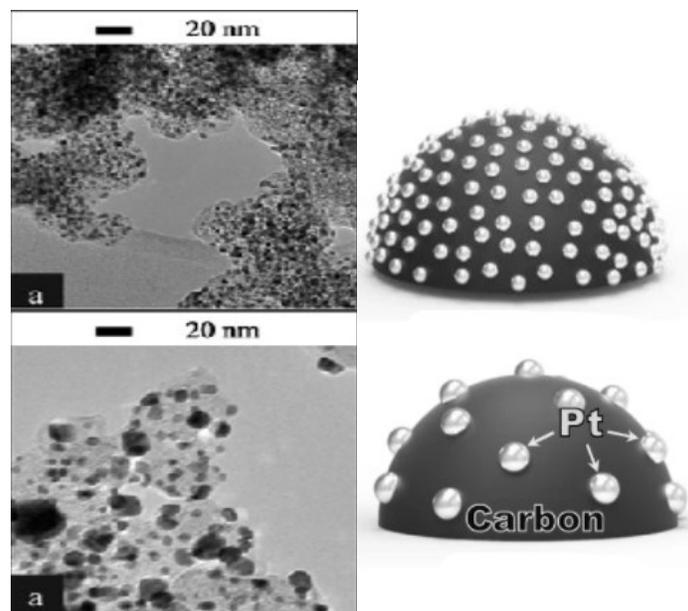


Figure 34. – Image prise au microscope électronique à transmission¹¹⁸ (TEM) et schéma¹¹⁹ caractérisant la dispersion du platine sur carbone en fonction du wt. % de Pt/C. L'image du haut correspond à 60 wt. % de Pt/C et celle du bas 40 wt. % de Pt/C

Un pourcentage de 40% Pt/C est communément utilisé pour les PEMFCs et sera donc qualifié comme le niveau 0. Le niveau inférieur -1 choisie est de 70% Pt/C, représentant une configuration où le platine est très concentré sur une faible quantité de carbone (faible dispersion). Inversement, le niveau supérieur +1 sélectionné est de 10% Pt/C, indiquant une dispersion du platine très dilué par rapport au carbone.

4.1.4. Définir le modèle de plan d'expérience

L'étape suivante consiste à définir un modèle en fonction du nombre de facteurs, des niveaux à l'étude et du type de réponse désirée. Le choix de la matrice d'expérimentation est une étape cruciale étant donné qu'elle définit l'ordre des expériences et le degré des interactions pouvant être interprété. Selon la matrice d'expérience choisie (les plans factoriels, les plans de surface de réponses ou les plans de mélange), l'analyse et le domaine d'étude des réponses vont différer. Les plans factoriels ne possédant que deux niveaux d'étude (+1; -1) par facteur, utilise seulement des modèles mathématiques du premier degré.

Ces plans sont généralement employés pour le criblage des facteurs (détermination des facteurs les plus influents parmi une large gamme) ou pour de simples modélisations. Les plans de mélanges, quant à eux, sont utilisés dans la conception de mélange où la somme des proportions doit toujours être égale à 100%.

Cependant, considérant nos paramètres à l'étude, un plan de surface de réponses est préféré afin d'obtenir une meilleure modélisation des phénomènes se produisant, en plus d'une composition optimale de la couche catalytique. Compte tenu du nombre de facteurs analysés et de leurs degrés de corrélations, seul le plan de Box-Behnken correspond aux critères recherchés pour le type de surface de réponses désiré. Ce modèle permet de caractériser les interactions de premier et deuxième ordre pour un nombre réduit d'expérience. Le plan Box-Behnken présenté à la figure 32, propose une série de 16 essais, soit 12 situés au milieu des arêtes d'un cube et 4 localisé au centre. Chacun des tests au centre est effectué à différent moment du plan d'expérience pour assurer la validité et reproductibilité des résultats. Ils permettent de quantifier l'incertitude liée à la mesure.

Pour ce type de modèle, il est important de connaître les zones de limitation du procédé puisque les facteurs ne sont jamais simultanément aux extrêmes. Ainsi, nous avons décidé de tester en amont les compositions de couches catalytiques aux extrêmes, résultant de l'épaisseur la plus épaisse (+1; +1; +1) et la plus fine (-1; -1; -1). Ces tests préparatoires ne figurent pas dans le modèle du plan, mais permettent de démontrer les limitations de la couche catalytique sur le bon fonctionnement d'une ADH.

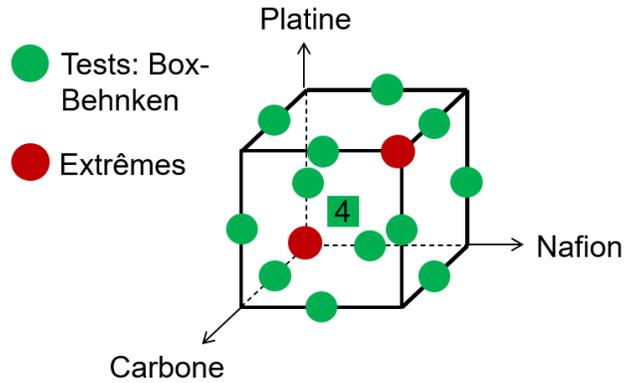


Figure 35. – Schéma du modèle Box-Behnken.

4.1.5. Réalisation du plan d'expérience

Lors de la réalisation du plan d'expérience, les tests sont effectués selon l'ordre établi par le modèle. Afin d'assurer une bonne reproductibilité et confiance des résultats, quatre tests du niveau 0 de chaque composante sont effectués à différents moments du plan. Cette technique permet de quantifier les erreurs expérimentales associées à une perturbation introduite par des facteurs non contrôlés.

4.1.6. Interprétation des résultats

Finalement, la conception et l'analyse de la surface de réponse sont réalisées par le logiciel (Design Expert, Stat-Ease Inc.) sous forme de tableaux et graphiques. L'interprétation des résultats permet de démontrer les composantes et interactions ayant un impact significatif sur la réponse. L'analyse de ce modèle de plan est décrite par l'équation si présente :

$$y = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_{12} \cdot x_1x_2 + a_{13} \cdot x_1x_3 + a_{23} \cdot x_2x_3 + a_{123} \cdot x_1x_2x_3$$

Où x_n définis les trois facteurs de conception (Nafion; Qté de Pt; Pt/C), a_n représente les coefficients du polynôme indiquant l'importance de chaque facteur et les termes $a_{ij} \cdot x_i x_j$ correspondent aux interactions.

Pour la compréhension et l'interprétation des résultats, trois paramètres sont essentiels à définir :

i. Coefficient (a_n)

Ce paramètre décrit l'importance et le sens de la relation entre le facteur de conception et la variation de la réponse. L'importance et la signification de ce terme est décrit par le *p-Value* (décrit ci-dessous).

- Lorsque le coefficient d'un facteur (ex : A) est significatif, il existe une relation entre le facteur seul et la réponse
- Lorsque le coefficient d'un terme au carré (ex : A²) est significatif, la relation entre le facteur et la réponse est de deuxième ordre et possède soit un ou deux optimums
- Lorsque le coefficient d'un terme d'interaction (AB) est significatif, la relation entre l'un des facteurs et la réponse dépend d'un autre terme. Ainsi, un effet d'interaction ou de dépendance doit être considéré.

ii. p-Value

La valeur de ce paramètre varie de 0 à 1 et permet d'identifier l'existence d'une association statistique significative entre les réponses et le coefficient. Pour qu'un coefficient soit significatif, la valeur du p-Value doit être plus petite ou égale au seuil de signification.

iii. Seuil de signification

Celui-ci est un paramètre révélant le degré de confiance de l'interprétation des résultats proposé par le logiciel. Lorsque $p \leq \alpha$, où $\alpha = 0,05$ l'analyse démontre 5% de risque d'une mauvaise interprétation.

Par la suite, l'interprétation des résultats est effectuée en trois principales étapes.

Dans un premier temps, le logiciel fournit une suggestion de modèle d'équation (soit linéaire ou quadratique) correspondant à la réponse obtenue en fonction de la variation des paramètres d'entrée. À partir de ce modèle d'équation, on identifie les coefficients et le degré de corrélation des facteurs d'entrée qui ont une signification.

La prochaine étape consiste à valider la corrélation (R^2) entre le modèle d'équation proposé et les résultats obtenus. Cette étape permet d'évaluer la confiance de l'analyse proposée. Un graphique est rapporté présentant la corrélation entre les valeurs prédites en fonction des résultats obtenus.

Finalement, une interprétation graphique est proposée décrivant l'étude des interactions entre chaque terme sur la réponse. Ces résultats sont interprétés graphiquement et qualitativement.

Dans le cadre de cette étude, les interprétations des résultats seront effectuées à titre qualitatif afin d'identifier les interactions apportant des changements significatifs sur la performance de l'électrode. De plus, tel que mentionné au chapitre 2 lors de la présentation du banc de test, ce système présente encore des incertitudes et les lacunes pour le calcul de la surtension de l'ADH. Ainsi, il est difficile d'identifier précisément si les variations des réponses sont réellement attribuées au changement de configuration ou à l'incertitude du banc de test. Conséquemment, étant donné les limitations de la précision des résultats obtenus, seules les représentations graphiques 3D des interactions significatives sur les réponses étudiées seront présentées.

4.1.6.1. Analyse de la réponse 1 : Résistance en début de test

L'interprétation de la résistance de la cellule en début de test sous l'application d'une densité de courant de 4 kA m^{-2} , apporte une information sur le surplus d'énergie nécessaire à la réalisation de la réaction. Par conséquent, en étudiant sa variation selon les différentes configurations testées, il est possible d'identifier quel(s) paramètre(s) peu(ven)t apporter des limitations sur la diffusion ou la cinétique de réaction.

Tableau 3. – Tableau récapitulatif des données pour l'interprétation des résultats

	Résistance en début de test
Modèle d'équation suggéré	Quadratique
Validité du modèle	p -Value = 0,04 et $R^2 = 0,874$
Coefficients et termes significatifs	$\text{Pt} \cdot \text{Nafion} \geq \text{Pt/C} \cdot \text{Nafion} \geq \text{Pt} \cdot \text{Pt/C}$ et $(\text{Pt/C})^2$

Comme décrit dans le tableau 3, un modèle d'équation quadratique est obtenu. Le modèle quadratique indique l'existence au minimum d'une relation entre deux facteurs d'entrée qui ont un impact sur la réponse. La valeur de résistance en début de test est représentée par une surface de réponses du second degré, soit une configuration ayant un maximum et deux minimums. La validation du modèle démontre une très bonne corrélation entre le modèle suggéré et les données obtenues avec un faible risque de mauvaise interprétation.

Par la suite, des coefficients significatifs ont été obtenus pour les termes Pt · Nafion; Pt/C · Nafion et Pt · Pt/C, impliquant une interaction entre ces paramètres influençant directement la résistance. Le terme $(Pt/C)^2$ démontre également un coefficient significatif, qui indique une résistance de la cellule importante lorsque la dispersion de platine est maximale. Considérée comme la plus importante, seule l'analyse de Pt · Nafion est présentée puisque les autres relations d'interactions démontrent une tendance similaire.

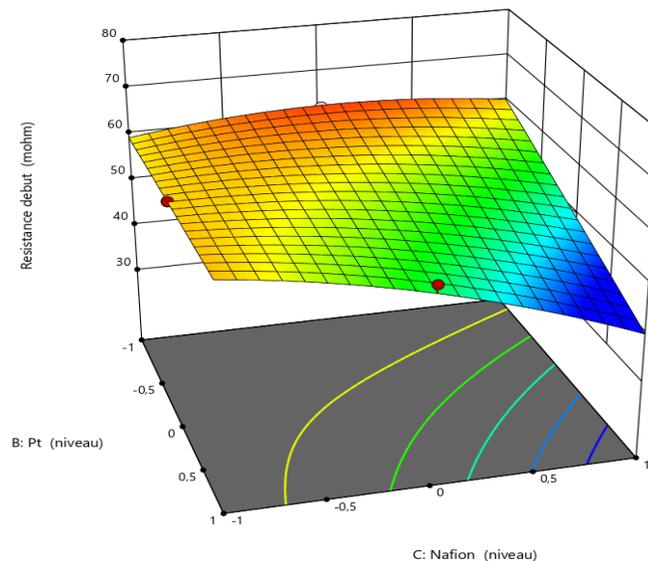


Figure 36. – Représentation graphique 3D de l'influence de l'interaction Pt · Nafion sur la résistance de la cellule où l'on fixe la dispersion Pt/C au niveau maximum (+1)

La figure 36 montre la variation de la résistance en fonction de la dépendance du terme du Pt · Nafion, pour une configuration fixe où la dispersion platine est très dilué sur le carbone (Pt/C = +1; 10 wt. % de Pt/C). En d'autres termes, dans cette configuration d'ADH une grande quantité

de carbone ($[C]=+1$) est présente avec peu de sites de platine. La zone bleue représente une faible résistance et la zone rouge des résistances de cellule importante.

Pour un fonctionnement optimal de cette configuration d'électrode (caractérisée par une faible résistance) une grande quantité de Platine et de Nafion doit être ajoutée afin d'assurer l'adhésion des composantes. À l'inverse, si la quantité de platine et de Nafion est trop faible par rapport au carbone présent, les sites actifs sont isolés (physiquement et électroniquement) et la résistance augmente.

Ainsi, plus les sites catalytiques sont éloignés (dispersés) sur le carbone, plus il est nécessaire de compenser avec le Nafion pour les relier et les activer. Cependant, une distance (ou dispersion) optimale est requise en augmentant la quantité de Pt, afin de permettre une bonne proportion des composantes.

Conséquemment, la relation d'interaction Pt · Nafion est bien illustrée car si un seul des facteurs d'entrée est augmenté pour combler ce manque de proportionnalité au point triple, la résistance demeure élevée.

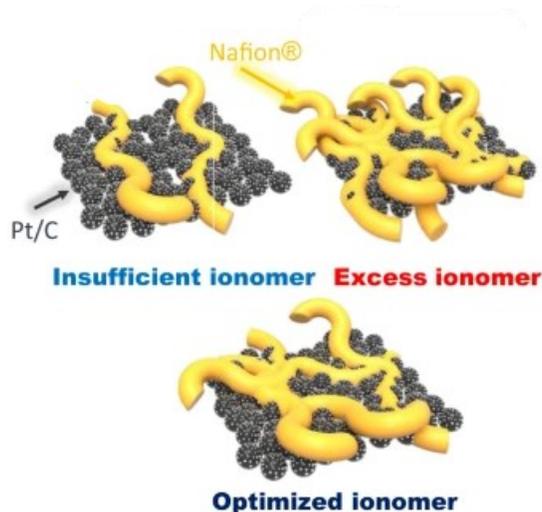


Figure 37. – Schéma démontrant l'importance de la proportionnalité entre Pt – Nafion permettant un aperçu de la relation d'interaction de ces deux composants¹¹⁹

Dans ce cas de figure, la composition favorisée assurant le bon fonctionnement de l'électrode correspond au maximum de Nafion (+1) et Pt (+1). Cette formulation démontre une composition optimale en début de test, même si la couche catalytique est plus épaisse étant donné les quantités de matières présentes. Ces observations dénotent que la résistance associée à l'épaisseur de la couche catalytique serait négligeable en comparaison aux résistances des configurations d'électrode n'ayant pas cette proportionnalité atteinte.

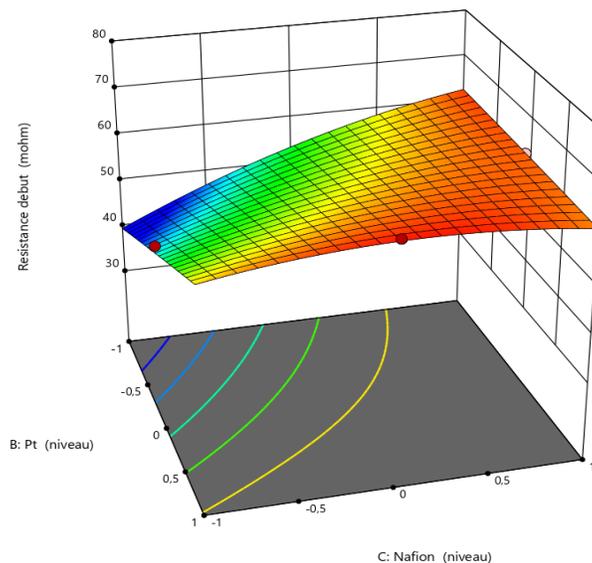


Figure 38. – Représentation graphique 3D de l'influence de l'interaction Pt · Nafion sur la résistance de la cellule où l'on fixe la dispersion Pt/C au niveau minimal (-1)

La figure 38 décrit la variation de la résistance en fonction de la dépendance du terme du Pt · Nafion, avec une configuration fixe présentant une quantité de platine très concentrée sur le carbone (Pt/C = -1; 70 wt. % de Pt/C). Dans cette formulation, ayant une concentration en platine ([Pt]=+1) plus élevée comparativement au carbone, seule une faible quantité de Pt et de Nafion sont requis pour relier les sites catalytiques et obtenir une faible résistance. De ce fait, la composition favorisée pour un bon fonctionnement de l'électrode correspond au minimum de Nafion (-1) et Pt (-1). Considérant le peu de matière déposée à l'électrode, la couche catalytique est mince et sensible à la quantité de Nafion.

Conséquemment, une trop grande quantité de Nafion isole électriquement les sites de Pt (conduction des électrons interrompus) et/ou rend le site actif difficilement accessible à l'hydrogène (résistance de transport de masse). La réaction serait donc limitée par le transport des espèces aux sites catalytiques.

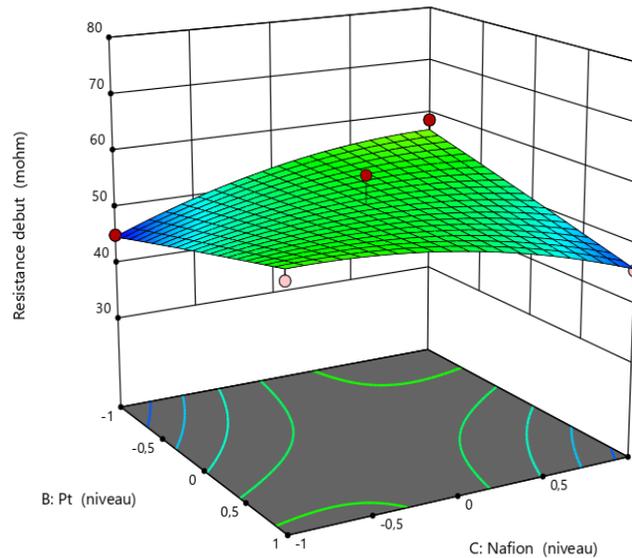


Figure 39. – Représentation graphique 3D de l'influence de l'interaction Pt · Nafion sur la résistance de la cellule où l'on fixe la dispersion Pt/C au niveau 0

La figure 39 décrit la variation de la résistance en fonction de la dépendance du terme du Pt · Nafion, avec une configuration de dispersion moyenne (Pt/C = 0; 40 wt. % de Pt/C). Pour une dispersion moyenne de Pt sur carbone, une plus grande gamme de composition est possible sans limitation conséquente pour le fonctionnement de l'électrode. De plus, il est désormais possible d'obtenir deux extrêmes positifs pour des formulations favorisées de Nafion = -1 et Pt = -1 ainsi que Nafion= +1 et Pt= +1. Cependant, les optimums définis pour cette configuration vraisemblablement plus résiliente présentent des valeurs de résistance légèrement supérieures aux configurations optimales présentées aux figures 36 et 38 avec un seul minima. En conclusion, l'interprétation de ces résultats démontre l'importance de la proportion de chaque élément (Pt, Nafion, Carbone) au point triple

À l’instar de la technologie PEMFC, les électrodes HDA produites dans ce projet confirment l’interdépendance entre le Nafion et la quantité de Pt bien que l’ADH soit en contact avec un électrolyte liquide.

4.1.6.2. Analyse de la réponse 2 : Variation de la résistance (%)

L’analyse de cette deuxième réponse diffère de la précédente au niveau de l’information obtenue. L’interprétation de la variation de résistance permet d’observer l’évolution de l’électrode entre le début et la fin du test. Cette fenêtre de variation est normalisée en fonction du test le plus long effectué, pour permettre la comparaison des tests n’ayant pas la même durée et les rapporter en %. Tel que démontré dans la littérature^{33, 35, 37, 38, 42}, la structure multi-phasée (coexistence des domaines hydrophobes et hydrophiles) du Nafion lui confère des propriétés lui permettant d’évoluer en fonction du milieu étudié. Ayant un rôle majeur dans la réaction et sur les propriétés de l’électrode, celui-ci a un impact conséquent sur l’efficacité de l’électrode. La présence du polymère dans le système entraîne une période de conditionnement permettant l’hydratation des chaînes latérales et faciliter le passage des protons. Dépendamment de la quantité ajoutée de Nafion, ce processus d’hydratation et d’adaptation de la couche catalytique est décrit par l’évolution du système.

Tableau 4. – Tableau récapitulatif des données pour l’interprétation des résultats de la variation de l’évolution de la résistance

	Résistance en début de test
Modèle d’équation suggéré	Quadratique
Validité du modèle	p -Value = 0,05 et $R^2 = 0,856$
Coefficients et termes significatifs	$\text{Nafion}^2 \geq \text{Pt} \cdot \text{Pt/C} \geq \text{Nafion}$

Comme décrit dans le tableau 4, un modèle d’équation quadratique est également obtenu. Les effets principaux doivent ainsi être interprétés en tenant compte des interactions significatives. La variation de l’évolution de résistance est représentée par une surface de réponse du second degré, soit une configuration ayant un maximum et deux minimums.

Ce modèle d'équation suggéré est validé par une bonne corrélation entre ce modèle et les données obtenues pour un faible risque d'interprétation erronée.

Ensuite, des coefficients significatifs ont été obtenus pour les termes $\text{Nafion}^2 \geq \text{Pt} \cdot \text{Pt/C} \geq \text{Nafion}$. Le coefficient du terme Nafion^2 est le plus significatif et indique une relation de second ordre entre le Nafion et l'évolution de la résistance, soit la possibilité de deux minima (et un maximum). Le coefficient significatif positif obtenu pour le Nafion, démontre une évolution de la résistance directement proportionnelle à la quantité de celui-ci dans la couche catalytique. Finalement, la signification du terme $\text{Pt} \cdot \text{Pt/C}$ indique l'existence d'une interaction de co-dépendance entre la quantité du platine et sa dispersion sur l'évolution de la couche catalytique.

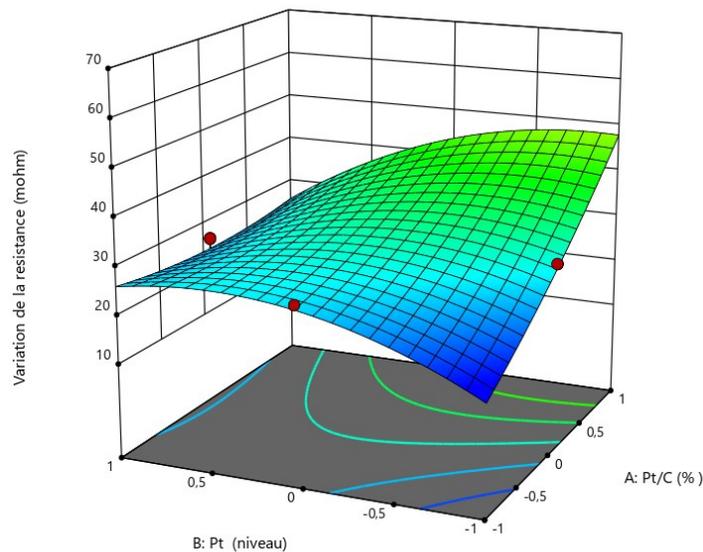


Figure 40. – Représentation graphique 3D de l'influence de l'interaction $\text{Pt} \cdot \text{Pt/C}$ sur l'évolution de la résistance de la cellule où l'on fixe une proportion minimale du Nafion

La figure 40 décrit la variation de l'évolution de la résistance en fonction de la dépendance des termes $\text{Pt} \cdot \text{Pt/C}$, avec une configuration minimale en Nafion.

En présence d'une faible proportion de Nafion, il est possible d'obtenir deux extrêmes positifs et une plus grande gamme de possibilités sans limitation du système.

Dans sa globalité, lorsque la quantité de Nafion est minimale, l'évolution de la résistance correspondant à la phase de conditionnement est faible. Ainsi, l'atteinte d'un état d'équilibre est plus rapidement obtenue.

Cependant, pour des configurations avec une dispersion de Pt maximale (Pt/C = +1; 10 wt. % de Pt/C), la quantité de carbone est augmentée ainsi que celle du Nafion. De ce fait, l'épaisseur de la couche catalytique et l'évolution de la résistance sont plus grandes.

En conséquence, il existe une relation de proportionnalité entre la résistance, la concentration de carbone (dicté par la dispersion Pt/C), la quantité de Nafion et l'épaisseur de la couche catalytique. La configuration d'électrode favorisée pour une faible variation de la résistance correspond à une dispersion du Pt sur carbone minimale ((Pt/C = -1; 70 wt. % Pt/C), impliquant une quantité réduite de Nafion dans une couche très fine (Pt=-1).

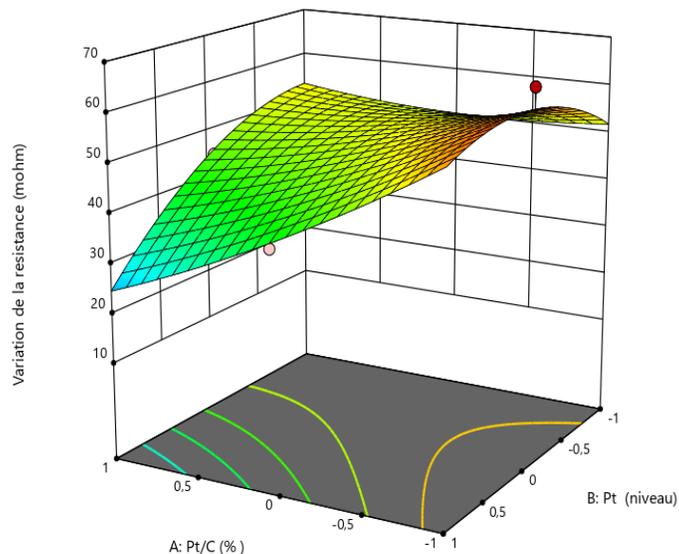


Figure 41. – Représentation graphique 3D de l'influence de l'interaction Pt · Pt/C sur l'évolution de la résistance de la cellule où l'on fixe une proportion maximale du Nafion

À l'inverse, la figure 41 décrit la variation de l'évolution de la résistance en fonction de la dépendance des termes Pt · Pt/C, pour une configuration maximale de Nafion.

Dans le cas présent, la proportion de Nafion est importante pour le domaine de variations étudiées. De ce fait, la résistance en début de test est significative dans le cas d'une dispersion de Pt faible (figure 38) et faible pour celles où la dispersion de Pt est grande (figure 36).

Ainsi, il est possible de constater que le bon fonctionnement en présence d'une grande quantité de Nafion dans l'ADH, bénéficie aux anodes avec les couches catalytiques les plus épaisses à savoir celles contenant une quantité importante de Pt largement dispersée sur le carbone (Pt/C = +1; 10 wt. % Pt/C et Pt=+1). À l'inverse les couches catalytiques pour lesquelles le Pt est concentré (Pt/C=-1; 70 wt. %), soit les plus fines, sont celles qui voient leurs résistances les plus évoluées lorsqu'elles contiennent beaucoup de Nafion, et sont quasi indépendantes de la quantité de Pt (Pt= -1, 0, 1).

En conclusion, les représentations graphiques des figures 40 et 41 révèlent que le Nafion joue à nouveau un rôle essentiel dans une ADH en dictant l'évolution de la résistance en son sens. Cependant, même si la résistance en début de test est élevée, celle-ci va s'équilibrer et diminuer en fonction du taux de Nafion présent dans la couche catalytique pour offrir de plus faible résistance. Une interprétation de cette évolution de la résistance pourrait s'expliquer par une adaptation du système. Ce processus pouvant être décrit comme une phase de conditionnement polymérique, peut prendre entre 15 h et 30 h en début de test. Cette adaptation est minimale pour les faibles quantités de Nafion et maximale dans les couches catalytiques contenant une forte teneur en Nafion, particulièrement si le Pt est peu dispersé (Pt/C=-1; 70 wt. %). Dans ce cas, l'optimum de Nafion serait une faible quantité pour minimiser la résistance en début de test. À l'inverse, ceci expliquerait également pourquoi les couches les plus épaisses avec du Pt très dispersé (Pt/C=+1; 10 wt. % de Pt/C) requiers en tout temps un niveau élevé de Nafion pour bien fonctionner.

4.1.6.3. Analyse de la réponse 3 : surtension à l'anode de η_{HDA}^{iRfree}

L'interprétation de ce dernier terme met en relation directe la variation des facteurs d'entrée avec l'efficacité de l'électrode. Grâce aux approximations effectuées pour l'obtention de cette valeur de surtension calculée, l'impact des paramètres sur la résistance peut maintenant être appliqué aux performances catalytiques de l'ADH.

Tableau 5. – Tableau récapitulatif des données pour l'interprétation des résultats de la variation de la surtension à l'anode avec cathode

	Résistance en début de test
Modèle d'équation suggéré	Linéaire
Validité du modèle	ρ -Value = 0,057 et $R^2 = 0,5$
Coefficients significatifs	Pt/C \geq Nafion \geq Qté de Pt

Comme décrits dans le tableau 5, un modèle d'équation linéaire est obtenu. Lorsqu'un terme de premier ordre est significatif, ceci indique une forte corrélation entre le facteur seul et la réponse, n'incluant pas d'autres paramètres. Cependant, le modèle d'équation suggéré présente une faible corrélation entre ce modèle et les données obtenues. Néanmoins, ayant une valeur de ρ -Value proche du seuil de signification, on peut faire confiance aux relations proposées entre les facteurs d'entrée et la réponse. Des coefficients significatifs ont été obtenus pour les facteurs Pt/C \geq Nafion \geq Qté de Pt.

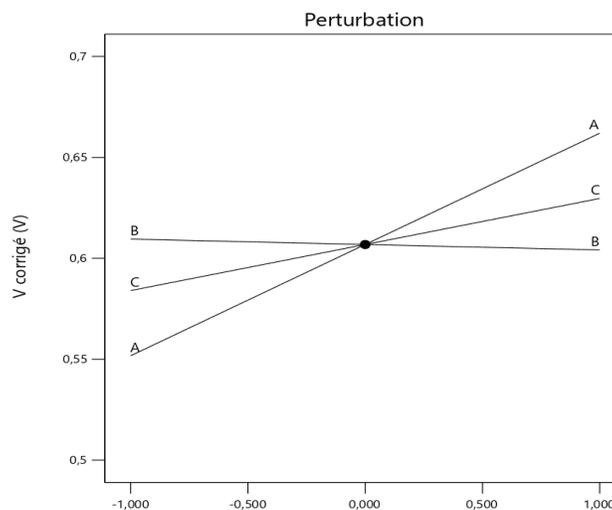


Figure 42. – Représentation graphique décrivant l'impact des facteurs à l'étude sur la surtension à l'ADH, où A : Pt/C; B : Quantité de Pt et C : La proportion du Nafion

La figure 42 décrit l'impact des trois facteurs d'entrée sur la surtension à l'anode, où la dispersion du platine sur le carbone est l'impact le plus significatif.

Lorsque la dispersion du Pt/C est au minimum (Pt/C = -1; 70 wt. % de Pt/C), la quantité de Nafion et l'épaisseur de la couche catalytique sont faibles. Cette configuration d'électrode serait donc une combinaison optimale.

Dans le cas présent, l'influence de la proportion de Nafion sur la surtension n'est plus le paramètre le plus significatif comparativement aux résultats obtenus pour la résistance. Ceci n'est pas un résultat surprenant, considérant que le Nafion n'est pas censé augmenter l'activité catalytique du Pt pour la HOR. Toutefois, cela indique que les conclusions obtenues avec la RDE pour une électrode de Pt/C ne sont plus observées dans une configuration in-situ, ce qui pourrait signifier que très peu de sulfate de lithium atteignent les sites de Pt.

Finalement, comme démontré graphiquement, la variation de platine aurait que très peu d'impact direct sur l'efficacité de l'électrode. L'observation de cette tendance est en soi un résultat très positif, car dans une perspective d'application, une plus faible quantité de matériaux nobles est préférable. Toutefois, l'observation d'une invariance de la surtension en fonction du Pt mène à deux interprétations possibles du système.

1. Il serait possible que la quantité de Pt soit trop faible, même lorsque celle-ci est maximale. Ainsi, considérant l'équation permettant l'obtention de la surtension à l'anode ($\eta^{iR_{free}_{ADH}} = V_{cell} - V_{cath} - i \cdot R_{cell}$), la réaction serait rapidement limitée par le système (grandes composantes résistives).
2. La seconde explication, qui se corrèle bien avec l'étude RDE, indiquerait une efficacité maximale de l'électrode déjà atteinte. En effet, tel qu'il a été observé dans l'étude cinétique, la réaction d'oxydation est très rapide. Conséquemment, la réaction serait plutôt limitée par la zone réactionnelle dans la couche catalytique, que par la quantité de platines elle-même.

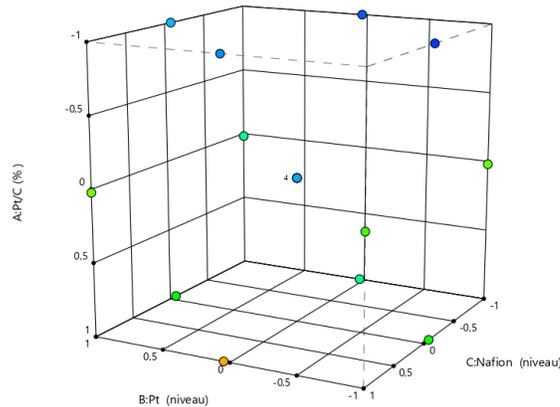


Figure 43. – Représentation 3D des différentes configurations testées pour l'interprétation de la surtension à l'ADH

La figure 43 représente une observation du modèle de plan Box-Behnken où une faible surtension obtenue est décrite en bleu et une surtension plus élevée est indiquée en orange. Selon les résultats obtenus, une configuration optimale est caractérisée pour une dispersion d'électrode où le platine est concentré par rapport au carbone, soit un rapport Pt/C de 70% et pour une faible quantité de Platine et de Nafion.

4.1.6.4. Conclusion du plan d'expérience

À la suite de la réalisation du plan d'expérience, une compréhension fine de l'influence de ces paramètres sur le potentiel de fonctionnement de l'anode a été possible, malgré les difficultés rencontrées dans la détermination du potentiel de l'anode (étapes de conditionnements et fiabilisation du banc et cellule de test).

a. Résistance en début de test et variation de la résistance en %

En conclusion, l'analyse de la résistance et sa variation démontrent une forte dépendance aux termes d'interactions qui met en évidence des relations d'interaction entre les composantes. Il a également été démontré grâce à l'interprétation de la résistance, que si le platine de la couche catalytique est très dispersé, il est nécessaire d'avoir plus de Nafion pour établir une bonne connexion des sites. Dans le cas contraire, pour une couche catalytique avec du Pt très peu dispersé, le Nafion ajoute une résistance supplémentaire.

De plus, d'un point de vue de la résistivité, la dispersion moyenne des nanoparticules de Pt permettait d'obtenir des ADH plus robustes et finalement peu résistives dans le temps. Il ressort clairement du modèle obtenu par le plan d'expérience que la quantité de Nafion présente dans la couche catalytique impacte directement l'évolution de la résistance de l'ADH. Celle-ci est en général proportionnelle à la quantité de Nafion. Cette conclusion indique donc la possibilité d'une reconfiguration du Nafion au sein de la couche catalytique durant le fonctionnement de l'ADH, se traduisant par une diminution de la résistivité globale de l'ADH assez importante.

b. Surtension à l'anode

La variation des différentes compositions étant trop faible par rapport à la variation des quadruplicatas, ne permet pas l'obtention d'un modèle en corrélation avec les résultats obtenus. De plus, ce type de mesure de surtension ($\eta \approx \log(i)$) requière une certaine exactitude. Par ailleurs, contrairement aux résultats de la RDE, l'efficacité de la réaction étant améliorée par la présence de Nafion n'a pas pu être confirmée dans les mesures in-situ en configuration ADH. Ainsi, en observant une tendance, un optimum de performance a pu être proposé pour une couche catalytique très fine (1 μm) avec une très faible dispersion de nanoparticules de Pt sur le carbone (70% de Pt/C), requérant ainsi peu de Nafion.

=> Pt/C -1 (70%) couche catalytique fine, Nafion -1 et une faible dispersion de Pt (-1)

Toutefois, cette configuration rend le processus de fabrication de l'ADH plus complexe, notamment pour l'homogénéité et le recouvrement de la surface de l'électrode. Ainsi une seconde alternative est d'augmenter la proportion du Nafion pour un ratio moyen (niveau 0). De ce fait, la couche catalytique serait plus épaisse et robuste en termes de performance en cellule, toute en étant plus adaptée à la technique de préparation de l'ADH. Ainsi, une formulation optimale est définie pour une couche catalytique avec une très faible dispersion du Pt sur le carbone (70% de Pt/C), une faible quantité de platine (0,1 mg/cm^2) et une proportion moyenne de Nafion (0,9 N/C).

=> Pt/C -1 (70%) couche catalytique fine, Nafion 0 et une faible dispersion de Pt (-1)

Chapitre 5 – Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur le développement d'une nouvelle technologie d'électrolyse membranaire utilisée à des fins de production d'hydroxyde de lithium. Ce mémoire reflète différents aspects et concepts, alliant l'étude de propriétés physico-chimiques de matériaux et l'électrochimie, permettant d'acquérir une connaissance et expertise nécessaire du système, visant à son optimisation. Afin d'atteindre ces objectifs d'intensifications de la production et de la réduction de la consommation énergétique du procédé électromembranaire, la substitution de l'anode actuelle (DSA-O2) pour une anode dépolarisée à l'hydrogène (ADH) a été envisagée. Ce remplacement de technologie d'électrode promet à la fois d'abaisser le potentiel global de la cellule d'une valeur théorique de 1,23 V, et la réutilisation efficace de l'hydrogène co-produit à la cathode pour le fonctionnement de l'ADH. Fortement inspiré des piles à combustible, ce concept d'ADH ne faisait l'objet d'aucune littérature concernant son adaptation pour l'électrolyse membranaire du sulfate de lithium.

Dans un premier temps, une étude fondamentale portant sur l'influence du sulfate de lithium sur la cinétique de HOR a été réalisée et présentée sous forme d'article. Le but était de définir quels paramètres pouvaient limiter l'efficacité de la réaction dans nos conditions d'utilisation, afin d'optimiser par la suite les performances de l'ADH. Étant donné qu'il était difficile de définir précisément le comportement de la couche catalytique, pouvant être elle-même limitée par la configuration de la cellule (dû aux résistances de transport de masse ou de charge), cette étude a été réalisée en utilisant une RDE. Dans cette configuration, le phénomène de transport de masse est bien connu et peut être contrôlé. Par conséquent, il a été possible de déconvoluer les différentes composantes du courant mesuré afin de déterminer l'impact du sulfate de lithium sur la cinétique de HOR. L'aboutissement de cette étude a permis de conclure à une diminution marquée de la cinétique de réaction en présence de ce sel. Cet effet défavorable étant proportionnel à la concentration du sulfate de lithium, a également été observé sur le transport des espèces et la disponibilité des sites de Pt. Cependant, nous avons démontré avec l'électrode de Pt/C que la présence d'une couche catalytique composée de Nafion vient protéger les sites actifs de Pt d'une potentielle interaction des ions Lithium à sa surface.

Par la suite, une deuxième étude a été menée visant l'optimisation des composantes de la couche catalytique. Étant donné les résultats démontrant la faisabilité de la réaction et les limitations définies avec la RDE, cette étude d'optimisation a été réalisée sur le banc de test. Cela a permis d'étudier l'électrode dans sa globalité. Cependant, étant donné la configuration composite de l'ADH (polymère, Pt et carbone), son fonctionnement repose sur la contribution de ces éléments opérant en synergie. Ainsi, une étude plus approfondie a été réalisée à l'aide d'un plan d'expérience, afin d'obtenir une meilleure compréhension de son fonctionnement et établir une composition optimale de l'ADH. Cette technique présente de nombreux avantages, notamment une étude des phénomènes de second ordre. Même s'il n'a pas été possible d'obtenir un optimal permettant une application industrielle, une formulation alternative est définie pour une couche catalytique avec une très faible dispersion de nanoparticules de Pt sur le carbone (70 % de Pt/C), une faible quantité de platine (0,1 mg/cm²) et une proportion moyenne de Nafion (0,9 N/C). Cette étude a également permis une bonne compréhension des électrodes composites, mettant en avant de nombreux effets et dépendances en lien avec les proportions nécessaires pour le fonctionnement de l'ADH. Néanmoins le banc de test élaboré pour le projet, a présenté de nombreuses contraintes et limitations. En effet, pour des conditions d'utilisation à grande échelle (50 cm x 50 cm de surface d'électrode) et dans des conditions aussi contraignantes (milieux très acides et à de hautes températures), il a été difficile d'identifier les possibles variations du plan d'expérience par rapport à l'évolution de ce banc de test.

Finalement, à la suite des études parallèlement effectuées par l'équipe dans le cadre de ce projet, il a été possible de mettre à profit nos différents résultats pour permettre le développement de cette technologie plus que prometteuse. Cependant, au vu du contexte de la pandémie, certains aspects du projet et hypothèses n'ont pu aboutir. Néanmoins, la réalisation du projet a permis l'obtention d'informations importantes sur la nature exacte du fonctionnement des ADHs, précédemment inconnues pour ce type d'utilisation. Outre la validation des performances de l'ADH à des voltages plus bas que la technologie actuelle, d'autres aspects sont à considérer dans la conception d'une cellule ADH industrielle, notamment l'adaptation de la cellule acide (deux compartiments) pour la cellule d'électrolyse à trois compartiments (comprenant d'autres limitations associées aux transports des espèces).

Références bibliographiques

1. Tissot, B., Sources d'énergie primaires et effet de serre. *Comptes Rendus Geoscience* **2003**, 335 (6), 597-601.
2. Oreskes, N., The Scientific Consensus on Climate Change. *Science* **2004**, 306 (5702), 1686.
3. Kusoglu, A.; Weber, A. Z., New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers. *Chemical Reviews* **2017**, 117 (3), 987-1104.
4. Ritchie, H. Roser, M. (2020, 19 septembre). Energy and environmental topic-Renewable Energy. <https://ourworldindata.org/energy>
5. Miomandre, F.; Sadki, S.; Audebert, P.; Méallet-Renault, R., *Électrochimie - 3e édition: Des concepts aux applications - Cours et exercices corrigés*. Dunod: 2014.
6. Zhang, J.; Zhang, L.; Sun, F.; Wang, Z., An Overview on Thermal Safety Issues of Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Application. *IEEE Access* **2018**, PP, 1-1.
7. Goodenough, J. B.; Kim, Y., Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials* **2010**, 22 (3), 587-603.
8. Dessemond, C.; Lajoie-Leroux, F.; Soucy, G.; Laroche, N.; Magnan, J.-F., Spodumene: The Lithium Market, Resources and Processes. *Minerals* **2019**, 9 (6).
9. Song, Y.; Zhao, T.; He, L.; Zhao, Z.; Liu, X., A promising approach for directly extracting lithium from α -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate. *Hydrometallurgy* **2019**, 189, 105141.
10. Ober, J. A. *Mineral commodity summaries 2018*; Reston, VA, 2018; p 204.
11. Dunn, J. B.; James, C.; Gaines, L.; Gallagher, K.; Dai, Q.; Kelly, J. C. *Material and Energy Flows in the Production of Cathode and Anode Materials for Lithium Ion Batteries*; United States, 2015-09-01, 2015.
12. Peltosaari, O.; Tanskanen, P.; Heikkinen, E.-P.; Fabritius, T., $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Minerals Engineering* **2015**, 82, 54-60.
13. London, D. J. A. M., Experimental phase equilibria in the system $\text{LiAlSiO}_4\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$; a petrogenetic grid for lithium-rich pegmatites. **1984**, 69, 995-1004.
14. Chen, Y.; Tian, Q.; Chen, B.; Shi, X.; Liao, T., Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy* **2011**, 109, 43-46.
15. Kuang, G.; Liu, Y.; Li, H.; Xing, S.; Li, F.; Guo, H., Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy* **2018**, 177, 49-56.

16. Nemaska Lithium. (2021, 15 février). Processus d'électrolyse membranaire. <https://nemaskalithium.com/fr/>
17. Bourassa, G. P., G.; Mackie, S. C.; Gladkovas, M.; Symons, P.; Genders, J. D., Processes for preparing lithium hydroxide. **2017**, US20170342573A1.
18. GlobeNewswire. (2018, 19 mai). L'étude de faisabilité de la mine Whabouchi de Nemaska Lithium révèle une VAN de 924 M\$ et un TRI de 25,2 %. <http://www.marketwired.com/news-release/2014/05/13/1470094/0/fr/L-%C3%A9tude-de-faisabilit%C3%A9-de-la-mine-Whabouchi-de-Nemaska-Lithium-r%C3%A9v%C3%A8le-une-VAN-de-924-M-et-un-TRI-de-25-2.html>
19. Girault, H. (2007). *Electrochimie physique et analytique*. Presses polytechniques et universitaires romandes.
20. Moussallem, I.; Jörissen, J.; Kunz, U.; Pinnow, S.; Turek, T., Chlor-alkali electrolysis with oxygen depolarized cathodes: history, present status and future prospects. *Journal of Applied Electrochemistry* **2008**, 38 (9), 1177-1194.
21. Comninellis, C.; Plattner, E., Characterization of DSA type oxygen (DSA-O2) evolving electrodes. pp 229-43-229-43.
22. Jung, J.; Postels, S.; Bardow, A., Cleaner chlorine production using oxygen depolarized cathodes? A life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production* **2014**, 80, 46-56.
23. Franco, A. A., 2016. *Polymer Electrolyte Fuel Cells: Science, Applications, and Challenges*. Jenny Stanford Publishing
24. Wieckowski, A.; Norskov, J.; Gottesfeld, S., *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis*. Wiley: 2011.
25. Ticianelli, E. A.; Derouin, C. R.; Redondo, A.; Srinivasan, S., Methods to Advance Technology of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1988**, 135 (9), 2209-2214.
26. Sharaf, O. Z.; Orhan, M. F., An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 32, 810-853.
27. Wang, S.; Jiang, S. P., Prospects of fuel cell technologies. *National Science Review* **2017**, 4 (2), 163-166.
28. Nsour, W.; Taa'mneh, T.; Ayadi, O.; Al Asfar, J., Design of Stand-Alone Proton Exchange Membrane Fuel Cell Hybrid System under Amman Climate. *J. Ecol. Eng.* **2019**, 20 (9), 1-10.
29. Kocha, S. S.; Shinozaki, K.; Zack, J. W.; Myers, D. J.; Kariuki, N. N.; Nowicki, T.; Stamenkovic, V.; Kang, Y.; Li, D.; Papageorgopoulos, D., Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode. *Electrocatalysis* **2017**, 8 (4), 366-374.

30. Maheshwari, S.; Li, Y.; Agrawal, N.; Janik, M., Density functional theory models for electrocatalytic reactions. 2018.
31. Mitzel, J.; Arena, F.; Natter, H.; Walter, T.; Batzer, M.; Stefener, M.; Hempelmann, R., Electrodeposition of PEM fuel cell catalysts by the use of a hydrogen depolarized anode. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (7), 6261-6267.
32. Eguchi, M.; Baba, K.; Onuma, T.; Yoshida, K.; Iwasawa, K.; Kobayashi, Y.; Uno, K.; Komatsu, K.; Kobori, M.; Nishitani-Gamo, M.; Ando, T., Influence of Ionomer/Carbon Ratio on the Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Polymers* **2012**, *4*, 1645-1656.
33. Eguchi, M.; Baba, K.; Onuma, T.; Yoshida, K.; Iwasawa, K.; Kobayashi, Y.; Uno, K.; Komatsu, K.; Kobori, M.; Nishitani-Gamo, M.; Ando, T., Influence of Ionomer/Carbon Ratio on the Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Polymers* **2012**, *4* (4).
34. Thomas, S.; Araya, S. S.; Frensch, S. H.; Steenberg, T.; Kær, S. K., Hydrogen mass transport resistance changes in a high temperature polymer membrane fuel cell as a function of current density and acid doping. *Electrochimica Acta* **2019**, *317*, 521-527.
35. Lin, R.-B.; Shih, S.-M., Effects of mass transfer on kinetics of hydrogen oxidation reaction at Nafion/Pt-black thin-film electrodes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2013**, *44* (3), 393-401.
36. Song, J. M.; Suzuki, S.; Uchida, H.; Watanabe, M., Preparation of High Catalyst Utilization Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Langmuir* **2006**, *22* (14), 6422-6428.
37. Okada, T.; Satou, H.; Okuno, M.; Yuasa, M., Ion and Water Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes with H⁺ and Alkali Metal Cations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (6), 1267-1273.
38. Okada, T.; Xie, G.; Gorseth, O.; Kjelstrup, S.; Nakamura, N.; Arimura, T., Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochimica Acta* **1998**, *43* (24), 3741-3747.
39. Saito, M.; Arimura, N.; Hayamizu, K.; Okada, T., Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (41), 16064-16070.
40. Saito, M.; Hayamizu, K.; Okada, T., Temperature Dependence of Ion and Water Transport in Perfluorinated Ionomer Membranes for Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (8), 3112-3119.

41. Catalano, J.; Myezwa, T.; De Angelis, M. G.; Baschetti, M. G.; Sarti, G. C., The effect of relative humidity on the gas permeability and swelling in PFSI membranes. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (7), 6308-6316.
42. Yeo, S. C.; Eisenberg, A., Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (nafion) polymers. *Journal of Applied Polymer Science* **1977**, *21* (4), 875-898.
43. Maréchal, M.; Souquet, J. L.; Guindet, J.; Sanchez, J. Y., Solvation of sulphonic acid groups in Nafion® membranes from accurate conductivity measurements. *Electrochemistry Communications* **2007**, *9* (5), 1023-1028.
44. Lin, R.-B.; Shih, S.-M., Kinetic analysis of the hydrogen oxidation reaction at Nafion film covered Pt-black rotating disk electrodes. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* **2008**, *39* (5), 475-481.
45. Lin, R.-B.; Shih, S.-M., Kinetic analysis of the hydrogen oxidation reaction on Pt-black/Nafion electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2006**, *10* (4), 243-249.
46. Watanabe, M.; Igarashi, H.; Yosioka, K., An experimental prediction of the preparation condition of Nafion-coated catalyst layers for PEFCs. *Electrochimica Acta* **1995**, *40* (3), 329-334.
47. Wilson, M. S.; Gottesfeld, S., High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **1992**, *139* (2), L28-L30.
48. Wilson, M. S.; Gottesfeld, S., Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* **1992**, *22* (1), 1-7.
49. Mansor, N.; Miller, T. S.; Dedigama, I.; Jorge, A. B.; Jia, J.; Brázdová, V.; Mattevi, C.; Gibbs, C.; Hodgson, D.; Shearing, P. R.; Howard, C. A.; Corà, F.; Shaffer, M.; Brett, D. J. L.; McMillan, P. F., Graphitic Carbon Nitride as a Catalyst Support in Fuel Cells and Electrolyzers. *Electrochimica Acta* **2016**, *222*, 44-57.
50. Antolini, E., Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells. *Journal of Materials Science* **2003**, *38* (14), 2995-3005.
51. Fraga, M. A.; Jordão, E.; Mendes, M. J.; Freitas, M. M. A.; Faria, J. L.; Figueiredo, J. L., Properties of Carbon-Supported Platinum Catalysts: Role of Carbon Surface Sites. *Journal of Catalysis* **2002**, *209* (2), 355-364.
52. Takasu, Y.; Kawaguchi, T.; Sugimoto, W.; Murakami, Y., Effects of the surface area of carbon support on the characteristics of highly-dispersed Pt • Ru particles as catalysts for methanol oxidation. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (25), 3861-3868.
53. Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T., Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials. *Advanced Materials* **2006**, *18* (16), 2073-2094.

54. Conway, B. E.; Tilak, B. V., Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H. *Electrochimica Acta* **2002**, *47* (22), 3571-3594.
55. Wang, J. X.; Springer, T. E.; Liu, P.; Shao, M.; Adzic, R. R., Hydrogen Oxidation Reaction on Pt in Acidic Media: Adsorption Isotherm and Activation Free Energies. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (33), 12425-12433.
56. Li, H.; Lee, K.; Zhang, J., Electrocatalytic H₂ Oxidation Reaction. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Zhang, J., Ed. Springer London: London, 2008; pp 135-164.
57. Wang, T.; Xie, H.; Chen, M.; D'Aloia, A.; Cho, J.; Wu, G.; Li, Q., Precious metal-free approach to hydrogen electrocatalysis for energy conversion: From mechanism understanding to catalyst design. *Nano Energy* **2017**, *42*, 69-89.
58. Yuan, N.; Jiang, Q.; Li, J.; Tang, J., A review on non-noble metal based electrocatalysis for the oxygen evolution reaction. *Arabian Journal of Chemistry* **2020**, *13* (2), 4294-4309.
59. Wilson, M. S. Membrane catalyst layer for fuel cells. 1993.
60. Wilson, M. S.; Valerio, J. A.; Gottesfeld, S., Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers. *Electrochimica Acta* **1995**, *40* (3), 355-363.
61. Ham, D. J.; Lee, J. S., Transition Metal Carbides and Nitrides as Electrode Materials for Low Temperature Fuel Cells. *Energies* **2009**, *2* (4).
62. Schmidt, T. J.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M.; Ross, P. N., Electrooxidation of H₂, CO and H₂/CO on well-characterized Au(111)-Pd surface alloys. *Electrochimica Acta* **2003**, *48* (25), 3823-3828.
63. Gasteiger, H. A.; Markovic, N. M.; Ross, P. N., H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 1. Rotating Disk Electrode Studies of the Pure Gases Including Temperature Effects. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (20), 8290-8301.
64. Alcaide, F.; Álvarez, G.; Cabot, P. L.; Miguel, O.; Querejeta, A., Performance of carbon-supported PtPd as catalyst for hydrogen oxidation in the anodes of proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35* (20), 11634-11641.
65. Pronkin, S. N.; Bonnefont, A.; Ruvinskiy, P. S.; Savinova, E. R., Hydrogen oxidation kinetics on model Pd/C electrodes: Electrochemical impedance spectroscopy and rotating disk electrode study. *Electrochimica Acta* **2010**, *55* (9), 3312-3323.
66. Liao, J.; Ding, W.; Tao, S.; Nie, Y.; Li, W.; Wu, G.; Chen, S.; Li, L.; Wei, Z., Carbon supported IrM (M = Fe, Ni, Co) alloy nanoparticles for the catalysis of hydrogen oxidation in acidic and alkaline medium. *Chinese Journal of Catalysis* **2016**, *37* (7), 1142-1148.

67. Couturier, G.; Kirk, D. W.; Hyde, P. J.; Srinivasan, S., Electrocatalysis of the hydrogen oxidation and of the oxygen reduction reactions of Pt and some alloys in alkaline medium. *Electrochimica Acta* **1987**, *32* (7), 995-1005.
68. Mello, R. M. Q.; Ticianelli, E. A., Kinetic study of the hydrogen oxidation reaction on platinum and Nafion[®] covered platinum electrodes. *Electrochimica Acta* **1997**, *42* (6), 1031-1039.
69. Mason, R. L. G., R. F.; Hess, J. L., Analysis of Designs with Random Factor Levels. *Statistical Design and Analysis of Experiments* **2003**, 347-377.
70. Samir, H., *Application des plans d'expériences et résolution de problème d'optimisation non linéaire*. 2016.
71. Jacques Goupy, L. C., *Introduction aux plans d'expériences*. 3e ed.; Bordas, Paris, 1988, 2006.
72. Wahdame, B.; Candusso, D.; Francois, X.; Harel, F.; Kauffmann, J.-M., Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 967-980.
73. Du, C.; Tan, Q.; Yin, G.; Zhang, J., 5 - Rotating Disk Electrode Method. In *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Xing, W.; Yin, G.; Zhang, J., Eds. Elsevier: Amsterdam, 2014; pp 171-198.
74. Khorasaninejad, M.; Chen, W. T.; Devlin, R. C.; Oh, J.; Zhu, A. Y.; Capasso, F., Metalenses at visible wavelengths: Diffraction-limited focusing and subwavelength resolution imaging. *Science* **2016**, *352* (6290), 1190.
75. Wee, J.-H.; Lee, K.-Y.; Kim, S. H., Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. *Journal of Power Sources* **2007**, *165* (2), 667-677.
76. Wiberg, G. The development of a state-of-the-art experimental setup demonstrated by the investigation of fuel cell reactions in alkaline electrolyte. 2010.
77. Kim, J.; Bard, A. J., Application of the Koutecký-Levich Method to the Analysis of Steady State Voltammograms with Ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry* **2016**, *88* (3), 1742-1747.
78. Shinagawa, T.; Garcia-Esparza, A. T.; Takanabe, K., Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports* **2015**, *5* (1), 13801.
79. BASSEZ, J. B. B. M. L. R. M.-P., Les microscopes électroniques_Présentation de cours. Strasbourg, U. d., Ed. 2012.
80. Sirius, C., (2017) *Physique chimie. Chapitre 19 – Dualité onde-particule*. Nathan. (Extrait de livre mis en ligne_ <http://www.univ-paris-diderot.fr/Mediatheque/spip.php?article42>
Elle est également présente dans le manuel numérique enrichi Sirius TermS.

81. Or, T.; Gourley, S. W. D.; Kaliyappan, K.; Yu, A.; Chen, Z., Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook. *Carbon Energy* **2020**, *2* (1), 6-43.
82. Bi, Y.; Wang, T.; Liu, M.; Du, R.; Yang, W.; Liu, Z.; Peng, Z.; Liu, Y.; Wang, D.; Sun, X., Stability of Li₂CO₃ in cathode of lithium ion battery and its influence on electrochemical performance. *RSC Advances* **2016**, *6* (23), 19233-19237.
83. Freiberg, A. T. S.; Sicklinger, J.; Solchenbach, S.; Gasteiger, H. A., Li₂CO₃ decomposition in Li-ion batteries induced by the electrochemical oxidation of the electrolyte and of electrolyte impurities. *Electrochimica Acta* **2020**, *346*, 136271.
84. Zhang, X.; Xue, Q.; Li, L.; Fan, E.; Wu, F.; Chen, R., Sustainable Recycling and Regeneration of Cathode Scraps from Industrial Production of Lithium-Ion Batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2016**, *4* (12), 7041-7049.
85. Dessemond, C.; Lajoie-Leroux, F.; Soucy, G.; Laroche, N.; Magnan, J.-F. In *Revisiting the Traditional Process of Spodumene Conversion and Impact on Lithium Extraction*, Extraction 2018, Cham, 2018//; Davis, B. R.; Moats, M. S.; Wang, S.; Gregurek, D.; Kapusta, J.; Battle, T. P.; Schlesinger, M. E.; Alvear Flores, G. R.; Jak, E.; Goodall, G.; Free, M. L.; Asselin, E.; Chagnes, A.; Dreisinger, D.; Jeffrey, M.; Lee, J.; Miller, G.; Petersen, J.; Ciminelli, V. S. T.; Xu, Q.; Molnar, R.; Adams, J.; Liu, W.; Verbaan, N.; Goode, J.; London, I. M.; Azimi, G.; Forstner, A.; Kappes, R.; Bhambhani, T., Eds. Springer International Publishing: Cham, 2018; pp 2281-2291.
86. Lajoie-Leroux, F.; Dessemond, C.; Soucy, G.; Laroche, N.; Magnan, J.-F., Impact of the impurities on lithium extraction from β -spodumene in the sulfuric acid process. *Minerals Engineering* **2018**, *129*, 1-8.
87. Tu, W.-Y.; Liu, W.-J.; Cha, C.-S.; Wu, B.-L., Study of the powder/membrane interface by using the powder microelectrode technique I. The Pt-black/Nafion[®] interfaces. *Electrochimica Acta* **1998**, *43* (24), 3731-3739.
88. Maruyama, J.; Inaba, M.; Katakura, K.; Ogumi, Z.; Takehara, Z.-i., Influence of Nafion[®] film on the kinetics of anodic hydrogen oxidation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *447* (1), 201-209.
89. Garlyyev, B.; Xue, S.; Pohl, M. D.; Reinisch, D.; Bandarenka, A. S., Oxygen Electroreduction at High-Index Pt Electrodes in Alkaline Electrolytes: A Decisive Role of the Alkali Metal Cations. *ACS Omega* **2018**, *3* (11), 15325-15331.
90. Garlyyev, B.; Xue, S.; Watzele, S.; Scieszka, D.; Bandarenka, A. S., Influence of the Nature of the Alkali Metal Cations on the Electrical Double-Layer Capacitance of Model Pt(111) and Au(111) Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9* (8), 1927-1930.

91. Kolics, A.; Wieckowski, A., Adsorption of Bisulfate and Sulfate Anions on a Pt(111) Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (13), 2588-2595.
92. Shinozaki, K.; Zack, J.; Richards, R.; Pivovar, B.; Kocha, S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique I. Impact of Impurities, Measurement Protocols and Applied Corrections. *JECS* **2015**, *162*, 1144-1158.
93. Shinozaki, K.; Zack, J.; Pylypenko, S.; Pivovar, B.; Kocha, S., Oxygen Reduction Reaction Measurements on Platinum Electrocatalysts Utilizing Rotating Disk Electrode Technique. *Journal of The Electrochemical Society* **2015**, *162*, F1384-F1396.
94. Dubouis, N.; Lemaire, P.; Mirvaux, B.; Salager, E.; Deschamps, M.; Grimaud, A., The role of the hydrogen evolution reaction in the solid–electrolyte interphase formation mechanism for “Water-in-Salt” electrolytes. *Energy & Environmental Science* **2018**, *11* (12), 3491-3499.
95. Solla-Gullón, J.; Rodríguez, P.; Herrero, E.; Aldaz, A.; Feliu, J. M., Surface characterization of platinum electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (10), 1359-1373.
96. Yano, H.; Uematsu, T.; Omura, J.; Watanabe, M.; Uchida, H., Effect of adsorption of sulfate anions on the activities for oxygen reduction reaction on Nafion®-coated Pt/carbon black catalysts at practical temperatures. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *747*, 91-96.
97. Yeh, K.-Y.; Restaino, N. A.; Esopi, M. R.; Maranas, J. K.; Janik, M. J., The adsorption of bisulfate and sulfate anions over a Pt(111) electrode: A first principle study of adsorption configurations, vibrational frequencies and linear sweep voltammogram simulations. *Catalysis Today* **2013**, *202*, 20-35.
98. Strmcnik, D.; van der Vliet, D. F.; Chang, K. C.; Komanicky, V.; Kodama, K.; You, H.; Stamenkovic, V. R.; Marković, N. M., Effects of Li⁺, K⁺, and Ba²⁺ Cations on the ORR at Model and High Surface Area Pt and Au Surfaces in Alkaline Solutions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2011**, *2* (21), 2733-2736.
99. Colic, V.; Pohl, M. D.; Scieszka, D.; Bandarenka, A. S., Influence of the electrolyte composition on the activity and selectivity of electrocatalytic centers. *Catalysis Today* **2016**, *262*, 24-35.
100. Strmcnik, D.; Kodama, K.; van der Vliet, D.; Greeley, J.; Stamenkovic, V. R.; Marković, N. M., The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. *Nature Chemistry* **2009**, *1* (6), 466-472.
101. Chen, X.; McCrum, I. T.; Schwarz, K. A.; Janik, M. J.; Koper, M. T. M., Co-adsorption of Cations as the Cause of the Apparent pH Dependence of Hydrogen Adsorption on a Stepped Platinum Single-Crystal Electrode. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (47), 15025-15029.

102. Sheng, W.; Zhuang, Z.; Gao, M.; Zheng, J.; Chen, J. G.; Yan, Y., Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 5848.
103. Bard AJ, F. L., *Electrochemical methods-fundamentals and applications*. Wiley: New york, 2001.
104. Shinagawa, T.; Takanahe, K., Impact of solute concentration on the electrocatalytic conversion of dissolved gases in buffered solutions. *Journal of Power Sources* **2015**, *287*, 465-471.
105. Okada, T.; Ayato, Y.; Satou, H.; Yuasa, M.; Sekine, I., The Effect of Impurity Cations on the Oxygen Reduction Kinetics at Platinum Electrodes Covered with Perfluorinated Ionomer. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (29), 6980-6986.
106. Gottesfeld, S., *Fuel cell science: theory, fundamentals, and biocatalysis*. John Wiley & Sons: 2011; Vol. 9.
107. Xie, G.; Okada, T., Characteristics of water transport in relation to microscopic structure in Nafion membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92* (4), 663-669.
108. Dang, L. X., Development of nonadditive intermolecular potentials using molecular dynamics: Solvation of Li⁺ and F⁻ ions in polarizable water. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96* (9), 6970-6977.
109. Tawa, G. J.; Topol, I. A.; Burt, S. K.; Caldwell, R. A.; Rashin, A. A., Calculation of the aqueous solvation free energy of the proton. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109* (12), 4852-4863.
110. Vogel, W.; Lundquist, L.; Ross, P.; Stonehart, P., Reaction pathways and poisons—II: The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO. *Electrochimica Acta* **1975**, *20* (1), 79-93.
111. Durst, J.; Simon, C.; Hasché, F.; Gasteiger, H. A., Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *162* (1), F190-F203.
112. Vermeijlen, J. J. T. T.; Janssen, L. J. J.; Visser, G. J., Mechanism of hydrogen oxidation on a platinum-loaded gas diffusion electrode. *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, *27* (5), 497-506.
113. Giorgi, L.; Pozio, A.; Bracchini, C.; Giorgi, R.; Turtù, S., H₂ and H₂/CO oxidation mechanism on Pt/C, Ru/C and Pt–Ru/C electrocatalysts. *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31* (3), 325-334.
114. Berrod, Q.; Hanot, S.; Guillermo, A.; Mossa, S.; Lyonard, S., Water sub-diffusion in membranes for fuel cells. *Scientific Reports* **2017**, *7* (1), 8326.
115. Falk, M., An infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion) membranes. *Canadian Journal of Chemistry* **1980**, *58* (14), 1495-1501.

116. Saha, M.; Gullà, A.; Allen, R.; Mukerjee, S., High performance polymer electrolyte fuel cells with ultra-low Pt loading electrodes prepared by dual ion-beam assisted deposition. *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 4680-4692.
117. Gruber, D.; Ponath, N.; Müller, J.; Lindstaedt, F., Sputter-deposited ultra-low catalyst loadings for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources* **2005**, *150*, 67-72.
118. Bing, Y.; Liu, H.; Zhang, L.; Ghosh, D.; Zhang, J., ChemInform Abstract: Nanostructured Pt-Alloy Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Oxygen Reduction Reaction. *Chemical Society reviews* **2010**, *39*, 2184-202.
119. Lee, W.-J.; Bera, S.; Kim, C. M.; Koh, E.-K.; Hong, W.-P.; Oh, S.-J.; Cho, E.; Kwon, S.-H., Synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles into carbon supports by fluidized bed reactor atomic layer deposition to boost PEMFC performance. *NPG Asia Materials* **2020**, *12* (1), 40.