



**UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES**

**MATÉRIAUX À BASE DE LIGNINE POUR LA CONVERSION ET LE STOCKAGE DE L'ÉNERGIE**

**THÈSE PRÉSENTÉ COMME EXIGENCE PARTIELLE DU  
DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES**

**PAR**

**MOHMMAD KHALID**

**I<sup>2</sup>E<sup>3</sup> – INSTITUT D'INNOVATIONS EN ÉCOMATÉRIAUX, ÉCOPRODUITS ET ÉCOÉNERGIES**

**(2024)**

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

## Comité D'évaluation

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES  
PROGRAMME : (3148) DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX  
LIGNOCELLULOSIQUES

### Direction de recherche

---

Prof. Samaneh Shahgaldi	Directrice de recherche
Institution	Département de chimie, biochimie et physique, UQTR

### Jury d'évaluation de la thèse

---

Prof. Samaneh Shahgaldi	Directrice de recherche
Institution	Département de chimie, biochimie et physique, UQTR

---

Prof. François Brouillette	Président de jury
Institution	Département de chimie, biochimie et physique, UQTR

---

Prof. Simon Barnabé	Évaluateur interne
Institution	Département de chimie, biochimie et physique, UQTR

---

Prof. Cibian Mihaela	Évaluatrice interne
Institution	Département de chimie, biochimie et physique, UQTR

---

Prof. Gaixia Zhang	Évaluatrice externe
Institution	Département de génie électrique, ÉTS

Thèse soutenue le 13/11/2024

## Avant-Propos

Le travail de recherche intitulé 'Matériaux à base de lignine pour la conversion et le stockage de l'énergie' a été développé uniquement à l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), QC, Canada, sous la supervision de Professeure Samaneh Shahgaldi. Cette thèse de doctorat se compose de 7 chapitres comprenant 3 phases de recherche comme suit :

**Phase 1.** Synthèse d'un catalyseur à base de carbone dérivé de la lignine par la méthode polyol pour l'application des piles à combustible à membrane échangeuse de protons dans le chapitre 4.

**Phase 2.** Synthèse des électrodes de carbone dérivées de la lignine pour l'application de supercondensateurs au chapitre 5.

**Phase 3.** Électrolyse de la lignine pour la production d'hydrogène au chapitre 6.

La phase 1 a été acceptée pour une présentation orale au « Symposium international sur l'électrochimie et la science des surfaces à l'Université de Guelph en l'honneur du 80<sup>ème</sup> anniversaire du professeur Jacek Lipkowski (ISESS 2024) » du mercredi 14 au samedi 17 août 2024.

Les phases 2 et 3 ont été publiées dans des revues scientifiques à comité de lecture. Tous les co-auteurs ont accepté l'utilisation des œuvres publiées dans la présente thèse. Les articles scientifiques publiés sont reproduits avec l'autorisation des revues et le style du texte est adapté au format de la thèse. Les informations complémentaires relatives au travail publié et à l'autorisation des revues sont incluses dans les annexes A, B et E, respectivement.

Les phases 2 et 3 sont respectivement publiées en ligne:

Phase 2: Mohmmad Khalid, B. S. De, A. Singh., S. P. Thota, S. Shahgaldi,

<https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00689>

Phase 3: Mohmmad Khalid, B. S. De, A. Singh, S. Shahgaldi,

<https://doi.org/10.3390/catal12121646>

## Publications Supplémentaires

Liste des articles publiés en collaboration.

- Article 1     Mohmmad Khalid, A. M. B. Honorato, X. Zarate, S. Zaman, E. Schott, S. Shagaldi, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 974, 118747. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118747>
- Article 2     Mohmmad Khalid, B. S. De, S. Shahgaldi, Decarbon, 2024, 100074. <https://doi.org/10.1016/j.decarb.2024.100074>
- Article 3     Mohmmad Khalid, H. A. B. Fonseca, L. G. Verga, M. R. Henrique, J. L. F. Da Silva, H. Varela, S. Shahgaldi, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2023, 929, 117116. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117116>
- Article 4     S. Zaman, Mohmmad Khalid, S. Shahgaldi, ACS Energy Letters, 2024, 9, 2922–2935. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00275>
- Article 5     M. Lim, Mohmmad Khalid, S. Shahgaldi, X. Li, Catalysts, 2023, 13, 1322. <https://doi.org/10.3390/catal13101322>
- Article 6     M. S. Lashkenari, A. K. Ghasemi, Mohmmad Khalid, S. Shahgaldi, Electrochimica Acta, 2023, 465, 142959. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142959>
- Article 7     A. M. B. Honorato, Mohmmad Khalid, A. A. D. S. Curvelo, H. Varela, S. Shahgaldi, Polymers (Basel). 2022, 14, 3781. <https://doi.org/10.3390/polym14183781>

## Remerciements

C'est un grand honneur d'avoir eu comme directrice de thèse la professeure Samaneh Shahgaldi. Grâce à sa supervision j'ai réussi à mener à bien mon travail de doctorat. Son aide bienveillante, ses excellents conseils, ses précieuses suggestions et son incroyable soutien m'ont beaucoup aidé pendant mon parcours de recherche. Merci beaucoup pour votre soutien, vos paroles d'inspiration, votre sagesse, vos encouragements et votre expertise qui m'ont permis de rester motivé tout au long de ces années. Je tiens aussi à remercier Monsieur Simon Barnabé, Professeur à l'Université du Québec à Trois Rivières, avec qui j'ai eu l'occasion de discuter à plusieurs stades de ma recherche. Je tiens également à remercier les Professeure Cibian Mihaela et Professeure Gaixia Zhang pour l'évaluation de ma thèse. Je tiens à remercier tous les membres du groupe de recherche. Les collègues de laboratoire et les amis sont toujours une unité fondamentale pour surmonter les défis. Fortuitement, j'ai pu compter avec le soutien de personnes toutes spéciales comme Ana Maria, Shahid Zaman, Kaushiki, Arathi, Sai, Aditya, Muzammil, Biswajit, Abhay, Roohan, Jareer, Rahees, Yasin, Laila, Hussain, Anurag, Sukhvant, Taghi, Mojtaba, Milad, Camille Venne et Mélina Toubanakis. J'ai également l'immense plaisir de remercier Madame Isabelle Boulan, Madame France Lemay, Madame Celine Leduc, Madame Kéziah Milette, Monsieur Raphael Gervais Lavoie et Monsieur Daniel Bégin, qui tous m'ont toujours été d'une grande aide pendant mes travaux de recherche. Je suis profondément reconnaissant à mes chers parents de m'avoir donné la vie, pour leur sacrifice et pour leur soutien toujours présent tout au long de mes études. Vous m'avez permis de réaliser que la famille est sacrée. Mes paroles ne seront jamais à la hauteur de l'amour et de l'affection que vous m'avez donnés ainsi qu'à mes enfants. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude. J'admire également ma femme, Ana Maria Borges Honorato, pour sa nature bienveillante. J'ai une chance inouïe de vous avoir dans ma vie. Il ne s'agit pas de simples mots, mais de profondes appréciations. Je dédie cette thèse à ma fille et à mon fils ; vous êtes la joie de mon cœur et la lumière de ma vie. Vous m'avez donné la force et la motivation nécessaires pour surmonter de nombreux obstacles et vous m'avez permis de continuer à avancer, et c'est pour vous que je dédie cette thèse.

*Mohammad Khalid*

## Résumé

Les piles à combustible à hydrogène, qui ne rejettent que de l'eau et de la chaleur comme sous-produits, devraient jouer un rôle central dans la décarbonisation des secteurs énergétiques internationaux et dans l'atteinte de l'objectif « zéro émission nette » de gaz à effet de serre d'ici le milieu du siècle. L'application étendue des piles à combustible à hydrogène est limitée par leur processus de fabrication coûteux, principalement en raison de l'utilisation de nanoparticules de platine (Pt) à coût élevé comme électrocatalyseur. L'exploration d'un support de carbone à faible coût pour les nanoparticules de Pt pourrait améliorer considérablement l'efficacité et l'adoption à grande échelle des piles à combustible à hydrogène. L'objectif de cette thèse de doctorat est le développement de catalyseurs de carbone à partir de lignine de la biomasse pour la réaction cathodique de réduction de l'oxygène (ORR) des piles à combustible à l'hydrogène. Pour atteindre cet objectif, une méthode polyol simple est adoptée pour synthétiser des nanoparticules de Pt sur un support de carbone dérivé de la lignine à l'aide de carbone ketjenblack commercial comme électrocatalyseur. Les propriétés physico-chimiques des catalyseurs développés sont étudiées en termes de morphologie, de composition et de structure. L'activité électrocatalytique des catalyseurs pour l'ORR est examinée par une électrode à disque rotatif dans une configuration de demi-cellule et dans un système de pile à combustible hydrogène ( $H_2$ ) / l'air. Cette thèse de doctorat propose également la préparation d'une électrode de carbone microporeuse à partir de lignine comme supercondensateur. La technique de broyage à billes suivie d'une carbonisation assistée sous vide est utilisée pour développer des matériaux d'électrodes pour supercondensateurs.

Les propriétés physico-chimiques de l'électrode de carbone microporeuse dérivée de la lignine sont caractérisées en fonction de la surface, la morphologie et la structure. Les tests électrochimiques pour les applications de supercondensateurs sont effectués dans une configuration de deux cellules d'électrode utilisant une solution à base de lignine comme électrolyte. Un supercondensateur à l'état solide a été conçu à partir d'un gel électrolytique à base de lignine. De plus, ce travail de doctorat étudie également l'électrolyse de la lignine pour la production de l'hydrogène. L'électrolyse de la lignine est effectuée dans un dispositif imprimé en 3D en utilisant de la mousse de nickel comme anode et une cathode

sous un flux continu d'alimentation en lignine en tant qu'électrolyte dans un procédé « *batch* ».

Dans l'ensemble, ce travail de doctorat démontre le potentiel de valorisation de la lignine des biodéchets pour des applications énergétiques propres à haute valeur ajoutée.

**Mots-clés :** Lignine, Électrocatalyseur, Électrode, ORR, MEA, Pile à combustible, Électrolyse.

## Table des Matières

Comité D'évaluation .....	i
Avant-Propos .....	ii
Publications Supplémentaires .....	iii
Remerciements .....	iv
Résumé.....	v
Table des Matières .....	vii
Liste des Figures .....	x
Liste des Tableaux.....	xiv
Liste des Équations .....	xv
Liste des Abréviations.....	xvii
Chapitre 1 - Introduction.....	1
1.1 Motivation.....	5
1.2 Lacunes de la littérature et objectifs principaux .....	5
Chapitre 2 - Revue de la littérature .....	9
2.1 Pile à combustible à membrane échangeuse de protons .....	9
2.2 Cinétique électrocatalytique de l'électrode .....	13
2.3 Surtension ( $\eta$ ).....	13
2.4 Équation de Tafel et pente de Tafel .....	14
2.5 Réaction de réduction de l'oxygène (ORR).....	15
2.6 Paramètres cinétiques.....	17
2.7 Surface électrochimiquement active (ECSA) .....	20
2.8 Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) .....	23

2.9 Électrocatalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR).....	24
2.10 L'ensemble d'électrodes à membrane (MEA) .....	30
Chapitre 3 - Matériaux et méthodes expérimentales.....	32
3.1 Produits chimiques.....	32
3.2 Méthode polyol .....	32
3.3 Méthode de broyage à billes .....	33
3.4 Techniques de caractérisation ex-situ .....	33
3.5 Techniques de caractérisation in-situ.....	36
Chapitre 4 - Synthèse de catalyseur au carbone dérivé de la lignine par la méthode polyol pour l'application aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons (Phase 1).....	42
4.1 Synthèse .....	43
4.2 Morphologie et caractérisation structurelle.....	45
4.3 Activité catalytique des échantillons.....	49
4.4 Performances des piles à combustible à membrane d'échange de protons ...	54
4.5 Conclusion .....	56
Chapitre 5 - Synthèse d'électrodes en carbone dérivé de la lignine pour supercondensateur (Phase 2).....	58
5.1 Résumé.....	58
5.2 Introduction.....	59
5.3 Détails expérimentaux.....	61
5.4 Résultats et discussion .....	63
5.5 Conclusion .....	74
Chapitre 6 - Électrolyse de la lignine pour la production d'hydrogène (phase 3).....	75
6.1 Résumé.....	75
6.2 Introduction.....	76

6.3 Matériaux et méthodes expérimentales .....	79
6.4 Résultats et discussion .....	81
6.5 Conclusion .....	88
Chapitre 7 - Remarques finales et perspectives .....	89
7.1 Conclusion Générale .....	89
7.2 Perspectives.....	90
Références .....	92
Annexes.....	123
Annexe A Informations complémentaires pour la phase 2 (chapitre 5).....	123
Annexe B Informations complémentaires pour la phase 3 (chapitre 6).....	130
Annexe C Synthèse d'un catalyseur au carbone dérivé de la lignine par une méthode hydrothermale pour une application aux piles à combustible .....	132
Annexe D Captures d'écran de 7 articles publiés .....	138
Annexe E Autorisations de réimpression des éléments de la thèse. ....	143

## Liste des Figures

### Chapitre 1 - Introduction

Figure 1.1	Structure de la lignine et ses unités de base.....	4
------------	--	---

### Chapitre 2 - Revue de la littérature

Figure 2.1	Illustration schématique de la PEMFC .....	10
------------	--	----

Figure 2.2	Courbe de polarisation typique pour une PEMFC, reproduite avec la permission de la référence [53] (Annexe E). .....	12
------------	---	----

Figure 2.3	(a) Représentation schématique de l'électrode de travail (WE) à disque rotatif (RDE) dans une configuration de cellule à trois électrodes avec une électrode de référence (RE) et une contre-électrode (CE). L'électrode de travail en carbone vitreux (WE) contient une couche de catalyseur Pt/C. (b) Régions de la courbe de polarisation typique issue du test LSV pour l'ORR. (c) Activité massique du catalyseur commercial Pt/C (20 % en poids de platine) en utilisant une charge de Pt 10 de $\mu\text{gPt}$ et surface d'électrode de travail de $0,2463 \text{ cm}^2$ . Reproduit à partir de la réf. [71] sous la licence CC BY-NC-ND ( <a href="http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/">http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/</a> ). .....	22
------------	--	----

Figure 2.4	(a) MEA. (b) GDL avec couche microporeuse de carbone. (c) Plaques bipolaires avec canaux d'écoulement et joints en caoutchouc... ..	31
------------	---	----

### Chapitre 3 - Matériaux et méthodes expérimentales

Figure 3.1	Système de test de pile à combustible en utilisant l'ensemble d'électrodes à membrane (MEA) avec membrane échangeuse de protons et démonstration de ses composants.. ..	41
------------	---	----

### Chapitre 4 - Synthèse de catalyseur au carbone dérivé de la lignine par la méthode polyol pour l'application aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons (Phase 1)

Figure 4.1	Diagramme schématique de la préparation du catalyseur. ....	44
------------	---	----

Figure 4.2	Images de microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR). (a,b) Pt/KB50-LigC50, (c,d) Pt/KB70-LigC30, (e,f) Pt/KB, et (g,h) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) du carbone LigC.46
Figure 4.3	ATG des échantillons Pt/KB50-LigC50, Pt/KB70-LigC30, et Pt/KB....47
Figure 4.4	Diagramme de diffraction à rayons - X des échantillons LigC, Pt/KB50-LigC50, Pt/KB70-LigC30, et Pt/KB..... 48
Figure 4.5	Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons Pt/KB <sub>50</sub> -LigC <sub>50</sub> , Pt/KB <sub>70</sub> -LigC <sub>30</sub> et Pt/KB..... 48
Figure 4.6	Courbes de voltammétrie cyclique des échantillons Pt/KB <sub>50</sub> -LigC <sub>50</sub> , Pt/KB <sub>70</sub> -LigC <sub>30</sub> , Pt/KB et TKK ..... 49
Figure 4.7	Courbes de voltammétrie à balayage cyclique des échantillons Pt/KB <sub>50</sub> -LigC <sub>50</sub> , Pt/KB <sub>70</sub> -LigC <sub>30</sub> , Pt/KB, et TKK..... 51
Figure 4.8	Diagramme de Nyquist des échantillons Pt/KB <sub>50</sub> -LigC <sub>50</sub> (rouge), Pt/KB <sub>70</sub> -LigC <sub>30</sub> (vert), Pt/KB (bleu) et TKK (noir). ..... 52
Figure 4.9	Courbes de voltammétrie cyclique de l'échantillon Pt/KB70-LigC30 avant et après 30 000 cycles. .... 53
Figure 4.10	Courbes de voltammétrie cyclique de l'échantillon TKK avant et après 30 000 cycles ..... 53
Figure 4.11	Courbes de polarisation I-V de l'échantillon Pt/KB70-LigC30 à deux températures différentes..... 54
Figure 4.12	Courbe de polarisation I-V du TKK standard (47,1 % en poids) à deux températures différentes..... 55
Figure 4.13	Courbes de polarisation I-V du TKK standard (47,1 % en poids de Pt) et Pt/KB (31 % en poids de Pt) à deux températures distinctes..... 56
Chapitre 5	Synthèse d'électrodes en carbone dérivé de la lignine pour supercondensateur (Phase 2)

- Figure 5.1 (a) Représentation schématique de la préparation du carbone dérivé de la lignine. (b) Réaction de métathèse proposée entre une électrode de carbone et des espèces solubles de lignine dans une solution de KOH et une photographie numérique d'une cellule aqueuse à deux électrodes avec de la lignine contenant une solution de KOH à 6 M. .... 64
- Figure 5.2 Propriétés physicochimiques des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (a, b) Images de MEB de KL-8. (c, d) Images de MET-HR de KL-8 avec encart d'un motif SAED. (e) Isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (f) Distribution de la taille des pores des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (g) Diagrammes de DRX des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (h) Spectres Raman des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (i) Spectres de XPS des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. .... 67
- Figure 5.3 Études électrochimiques d'un supercondensateur symétrique en solution aqueuse (a) CV à 50 mV/s en Lig/6 M KOH et dans l'électrolyte pur (KOH à 6 M). (b) GCD à 1 A/g dans Lig/6 M KOH et en l'électrolyte pur (KOH à 6 M). (c) Courbes de CV à différentes vitesses de balayage en l'électrolyte Lig/6 M KOH. (d) Tracé de la capacité spécifique en fonction des densités de courant en Lig/6 M KOH et en électrolyte pur (KOH à 6 M). (e) Tracé de Nyquist pour le supercondensateur symétrique en Lig/6 M KOH et en électrolyte pur (KOH à 6 M). (f) Angle de phase d'impédance en Lig/6 M KOH et en électrolyte pur (KOH à 6 M). (g) Stabilité du cyclage à 5 A/g pendant 75 000 cycles, les encarts présentent les courbes de GCD avant et après le cyclage en électrolyte Lig/6 M KOH. .... 71
- Figure 5.4 Études électrochimiques du supercondensateur à l'état-solide. (a) Diagramme schématique de la réticulation de la lignine avec du PVA, de l'hydrogel flexible, de la membrane et du supercondensateur à l'état-solide. (b) Courbes de CV avec électrolytes en gel de Lig/PVA/KOH et PVA/KOH à 50 mV/s. (c) Courbes de CV à différentes vitesses de balayage. (d) Courbes de GCD. (e) Courbe de stabilité pendant 10 000 cycles à 1 A/g. L'encadré

représente la courbe de CV avant et après le processus de cyclage en électrolyte Lig/PVA/KOH. .... 73

## Chapitre 6 - Électrolyse de la lignine pour la production d'hydrogène (phase 3)

Figure 6.1 Représentation schématique du dispositif expérimental pour évaluer les performances de l'électrolyse de la lignine et de l'électrolyse de l'eau..... 80

Figure 6.2 Courbes de voltammétrie à balayage linéaire (LSV) comparant la différence de surtension et de densité de courant entre l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine à (a) 4 ml/min, (b) 8 ml/min et (c) 12 ml/min. La spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS) à 1,8 V comparant la résistance ohmique et de transfert de charge entre l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine à (d) 4 mL/min, (e) 8 mL/min et (f) 12 mL/min..... 82

Figure 6.3 Effet du débit sur les performances par analysis des tests de voltammétrie à balayage linéaire (LSV) pour (a) l'électrolyse de l'eau et (d) l'électrolyse de la lignine. La modification de la résistance ohmique et de transfert de charge concernant le débit est déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS) pour l'électrolyse de l'eau (b, c) et l'électrolyse de la lignine (e, f). .... 84

Figure 6.4 Chronoampérométrie à une tension appliquée constante de 1,8 V et un débit d'électrolyte de 12 mL/min pour l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine. .... 87

## List de Tableaux

Tableau 4.1	Résumé de la surface électrochimique active, de l'activité massique et de l'activité spécifique des catalyseurs pour l'ORR. Ces indicateurs ont été calculés à 0,90 V par rapport à RHE à une vitesse de balayage de 20 mV/s et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 1600 RPM.....	51
-------------	--	----

## Liste des Équations

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad E^o_{H^+/H_2} = 0 \text{ V vs. NHE}$	Éq. 1..... 11
$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad E^o_{O_2/H_2O} = 1.229 \text{ V vs. NHE}$	Éq. 2..... 11
Sum: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O + \text{Heat}$	Éq. 3..... 11
$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_R]}{[C_O]}$	Éq. 4..... 13
$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_a n F E}{RT} \right) + \exp \left( \frac{\alpha_c n F E}{RT} \right) \right]$	Éq. 5..... 14
$i \approx i_0 \exp \left( \frac{\alpha_c n F E}{RT} \right)$	Éq. 6..... 14
$\log(i) = \log(i_0) + \frac{\eta}{b}$	Éq. 7..... 14
$b = \frac{RT}{\alpha_c n F \log e}$	Éq. 8..... 15
$b = \frac{(8.314 \frac{J}{mol \cdot K})(298 \text{ K})}{(0.5) \left( 1 \frac{mol \cdot e^-}{mol} \right) \left( 96485 \frac{C}{mol \cdot e^-} \right) \log e} = 0.118 \text{ V}$	Éq. 9..... 15
$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_D} \quad \text{ou} \quad i_k = \frac{i_D \times i}{i_D - i}$	Éq. 10..... 18
$i_D = 0.201 n A F C_0 (D_0)^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} = B \omega^{1/2}$	Éq. 11..... 18
$D_0 = \left( \frac{m}{0.201 n A F C_0 \nu^{-1/6}} \right)^{3/2}$	Éq. 12..... 19
$\delta = 4.98 (D_0)^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2}$	Éq. 13..... 19
$n = \frac{4I_d}{[I_d + (I_r/N)]}$	Éq. 14..... 20
$\%H_2O_2 = \frac{200 (I_r/N)}{[I_d + (\frac{I_r}{N})]}$	Éq. 15..... 20
$ECSA (m^2/g) = \frac{Q_H (C)}{210 \frac{\mu C}{cm^2} \times m_{Pt} \left( \frac{\mu g}{cm^2} \right) \times A_{geo} (cm^2)}$	Éq. 16..... 20
$r_f = \frac{A_{real}}{A_{geo}} = \frac{Q_H (C) / 210 \frac{\mu C}{cm^2}}{0.1256 cm^2}$	Éq. 17..... 21

$$j_k = i_k \times \frac{1}{r_f \times A_{geo}} \quad \text{Éq. 18.....21}$$

Or

$$j_k = \frac{i_D \times i}{i_D - i} \times \frac{1}{r_f \times A_{geo}}$$

$$MA = j_k \times \frac{r_f}{L_{Pt}} \quad \text{Éq.19.....21}$$

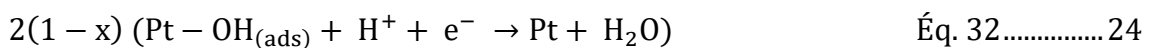
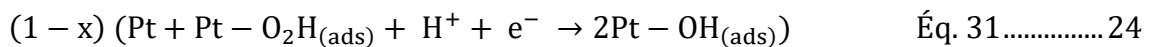
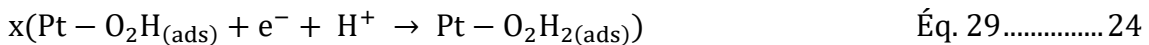
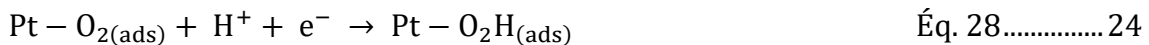
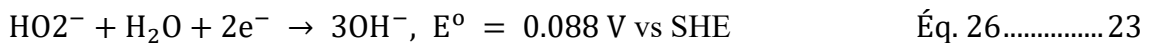
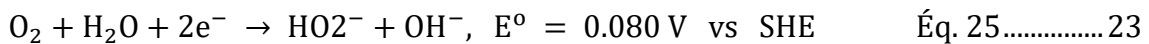
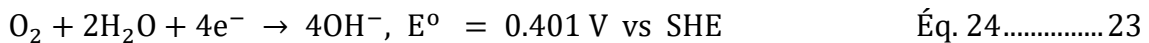
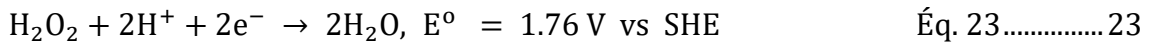
Or

$$MA = \left[ \frac{i_D \times i}{i_D - i} \times \frac{1}{r_f \times A_{geo}} \right] \times \frac{r_f}{L_{Pt}}$$

Or

$$MA = j_k \times \frac{1}{0.1256 \text{ cm}^2 \times L_{Pt} \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}}$$

$$SA = \frac{MA}{ECSA} \quad \text{Éq. 20.....21}$$



## Liste des Abréviations

PEMFC	• Pile à combustible à membrane échangeuse de proton
Pt	• Platine
Pt/C	• Platine/Carbone
ORR	• Réaction de réduction de l'oxygène
OER	• Réaction de dégagement de l'oxygène
HER	• Réaction de dégagement d'hydrogène
MEA	• Ensemble d'électrodes à membrane
PEM	• Membrane échangeuse de protons
KL	• Lignine kraft
KOH	• Hydroxyde de potassium
PVA	• Alcool polyvinylique
H <sub>2</sub>	• Hydrogène
O <sub>2</sub>	• Oxygène
WE	• Électrode de travail
CE	• Contre-électrode
RE	• Électrode de référence
CV	• Voltammétrie cyclique
LSV	• Voltammétrie à balayage linéaire
GCD	• Charge/décharge galvanostatique
mV/s	• Millivolt par seconde
A/g	• Ampère par gramme
PEIS	• Spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique
DRX	• Diffraction des rayons X
XPS	• Spectroscopie de photoélectrons X
MEB	• Microscope électronique à balayage
MET	• Microscope électronique à transmission
EDL	• Double couche électrochimique
EDS	• Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
NLPM	• Litre normal par minute
F/g	• Farad par gramme
ATG	• Analyse thermogravimétrique
$\eta$	• Sur potentiel
$\omega$	• Vitesse de rotation
MPL	• Couche microporeuse
RPM	• Tours par minute
RDE	• Électrode à disque rotatif
RRDE	• Électrode à disque-anneau rotatif

## Chapitre 1 - Introduction

L'augmentation de la population mondiale s'accompagne d'une hausse de la demande d'énergie. À l'heure actuelle, les combustibles fossiles répondent à la demande d'énergie, malheureusement tout en augmentant la pollution de l'environnement [1, 2]. Voilà pourquoi les technologies pour les énergies renouvelables propres, telles que les piles à combustible, les électrolyseurs et les supercondensateurs, sont devenues extrêmement importantes pour atténuer les problèmes environnementaux [3]. Le carbone est un composant essentiel des dispositifs électrochimiques propres, en particulier pour les piles à combustible et les supercondensateurs. Les matériaux carbonés présentent des caractéristiques uniques: grande surface, stabilité structurelle, flexibilité, porosité élevée et conductivité électrique, qui facilitent la distribution uniforme des nanoparticules métalliques (par exemple, Pt) sur toute sa surface pour développer des catalyseurs pour les piles à combustible. Cela permet le développement de matériaux catalytiques pour les applications des piles à combustible [4-6]. Les matériaux carbonés commerciaux coûteux (par exemple, Vulcan XC72R, Ketjenblack et Acétylène noir) sont couramment utilisés comme substrat pour le dépôt de nanoparticules de platine afin de fabriquer des électrocatalyseurs avancés pour les piles à combustible à hydrogène. De même, les performances des supercondensateurs dépendent également des matériaux d'électrode, qui doivent comprendre généralement une grande surface, une conductivité élevée et une structure poreuse de l'électrode de carbone. Les efforts en cours portent sur l'optimisation du processus de conversion, l'amélioration de la conductivité et le développement d'une méthode à grande échelle pour la fabrication de supercondensateurs à base de biomasse. Récemment, des nombreux types de biomasse et de procédés d'activation ont été étudiés pour améliorer les performances des supercondensateurs [7-9].

La production de matériaux commerciaux à base de carbone repose présentement sur la pyrolyse de matières premières fossiles, ce qui n'est pas du tout avantageux du point de vue écologique et pour un avenir carboneutre [10]. Dans le cadre de cette évaluation, la biomasse naturelle, comme la lignine, qui contient une grande quantité de carbone (plus de 60 % de son poids) par rapport à toute autre biomasse, peut être transformée pour conversion thermochimique en un substrat de carbone à haute valeur ajoutée [11]. Ce

substrat d'origine biosourcée, utile pour la dispersion de nanoparticules de platine, peut non seulement être utilisé pour le développement d'un catalyseur pour la réaction de réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), mais également comme matériau d'électrodes pour supercondensateurs [12].

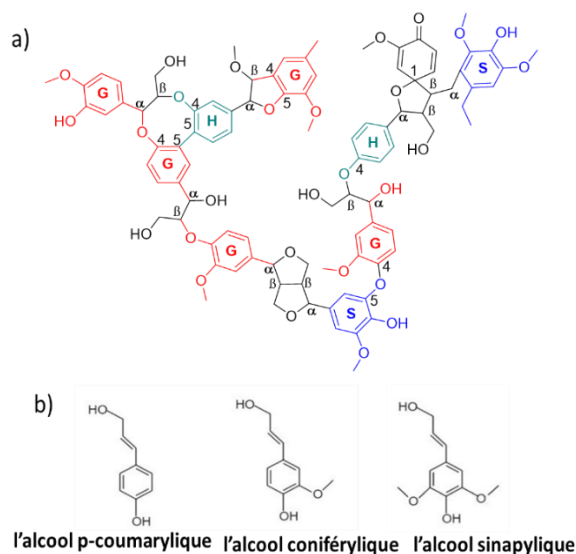
D'autre part, l'hydrogène est considéré comme un vecteur énergétique potentiel pour la décarbonisation lorsqu'il est produit par l'électrolyse de l'eau dans un électrolyseur fonctionnant à l'électricité renouvelable. Cependant, cette méthode nécessite d'une grande quantité d'énergie pour briser l'eau en oxygène et en hydrogène, principalement en raison du processus lent d'oxydation anodique de l'eau [13, 14]. Par conséquent, cette limitation liée à la surtension élevée doit être surmontée pour réduire le coût de production de l'hydrogène. En ce sens, l'électro-oxydation de la lignine à l'anode à la place de l'eau est un choix favorable parce que la lignine possède de nombreux groupes fonctionnels oxydatifs à sa surface qui peuvent être oxydés à faible surtension par rapport à l'oxydation de l'eau, ce qui permet ainsi de réduire le coût global de la production de l'hydrogène [15, 16].

La lignine est le deuxième biopolymère le plus fréquent après la cellulose sur notre planète. Ce biopolymère aromatique très réticulé, d'origine végétale, qui se développe naturellement dans la paroi cellulaire des plantes des terres sèches avec la cellulose et l'hémicellulose, représente 20 à 30 % de la masse totale de la plupart des espèces d'arbres exploités commercialement [17]. Elle joue le rôle d'un fort adhésif, assurant une solidité structurelle et une défense des végétaux face aux conditions environnementales hostiles [18-23]. La lignine est un nom générique, elle est généralement composée de divers blocs de construction de monomères phénoliques tels que l'alcool p-coumarylique (type H), l'alcool coniférylique (type G) et l'alcool sinapylique (type S) liés entre eux par des liaisons C-O-C et C-C (Figure 1.1) [24]. Généralement, la lignine peut être obtenue comme rejet de l'industrie de pâte et papier présente partout dans le monde. L'industrie de la pâte et papier utilise des procédés de mise en pâte pour séparer la lignine technique (procédés kraft, procédé au sulfite, procédé soda et procédé organosolv). En raison de ses différents procédés d'extraction, les propriétés chimiques et physiques de la lignine varient

considérablement [25, 26]. Le procédé kraft est une technique populaire, largement utilisée pour produire de la lignine à partir de matériaux lignocellulosiques comme matière première. La lignine alcaline est extraite des liqueurs noires, où la matière première lignocellulosique est chauffée en présence d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium pour la séparer de la cellulose [27].

En dépit de leurs diverses caractéristiques structurales et plusieurs poids moléculaires, les groupes universels pour la lignine sont les mêmes groupes hydroxyles aliphatiques et phénoliques communs, ainsi que les sites aromatiques non substitués. À ce jour, la production commerciale annuelle de lignine est estimée à environ 100 millions de tonnes, et ce chiffre devrait augmenter pour atteindre 225 millions de tonnes par an d'ici 2030 [28, 29]. Ainsi, la lignine isolée à partir de procédés de délignification industriels ou pilotes est un produit de base bon marché particulièrement attrayante pour l'utilisation directe dans la préparation de nouveaux matériaux. Toutefois, il est très difficile de l'adapter aux applications de conversion et de stockage d'énergie; c'est pourquoi il faut la rechercher en tenant compte du fait que la production mondiale annuelle de noir de carbone, produit par la combustion de matières premières riches en carbone d'origine pétrolière, est d'environ 15 millions de tonnes [30]. En général, la lignine extraite est soit brûlée pour générer de l'énergie thermique de faible qualité à l'intérieur de l'usine, soit déversée dans les rivières, ce qui provoque une pollution de l'environnement et un gaspillage de ressources [31, 32]. Seulement environ 2 % de celle-ci est utilisée dans des produits de base comme les adhésifs dans l'industrie des panneaux, les dispersants dans les industries textiles et des pesticides, le charbon actif, les fibres de carbone, les phénols, les absorbants et les matériaux plastiques [33, 34]. Évidemment, la transformation de la lignine (issue des rejets) en matériaux de valeur n'est toujours pas largement pratiquée. Cependant, tirer des applications potentielles de la lignine en tant qu'alternative aux hydrocarbures d'origine fossile serait non seulement bénéfique pour réduire la dépendance vis-à-vis des supports à base de carbone fossile, mais aurait également un impact significatif sur la bioéconomie. Actuellement, les États-Unis (Borregaard Ligno Tech, MeadWestvaco et Lennox Polymers Ltd.) et le Canada (Alberta-Pacific (Alpac), Domtar Corporation et Northway Lignin Chemicals) sont en tête dans la fabrication de produits à base de lignine.

Aujourd'hui encore, la sélection des matériaux biosourcés appropriés pour les applications en énergie renouvelable, en particulier pour le développement des catalyseurs ou des électrodes, reste un défi de taille. Selon notre enquête bibliographique des dix dernières années, l'utilisation directe de la lignine dans des applications pratiques de piles à combustible et d'électrolyseurs n'a pas été beaucoup étudiée dans le domaine scientifique. Plusieurs facteurs empêchent la mise en œuvre de la lignine dans les dispositifs électrochimiques propres. Tout d'abord, en raison de sa structure complexe, la décomposition thermique de la lignine se produit sur une large gamme de températures par rapport à la cellulose et à l'hémicellulose. Deuxièmement, la carbonisation directe de la lignine entraîne la formation d'un matériau carboné avec une surface indésirable et avec une structure microporeuse de mauvaise qualité, en partie à cause des stratégies limitées de carbonisation pour modifier l'environnement chimique de la lignine. Troisièmement, les propriétés de la lignine dépendent de la source et de la méthode de production technique, ainsi que de la présence de diverses impuretés organiques et inorganiques [35-37]. Dans ce contexte, le développement de matériaux en carbone de haute qualité dérivés de la lignine présente un intérêt scientifique et serait effectivement utile pour les applications énergétiques. Cela pourrait aussi s'avérer profitable pour les industries du papier et les bioraffineries de prochaine génération.



**Figure 1.1 a) Structure de la lignine et b) ses unités de base [38].**

## **1.1 Motivation**

L'incertitude à l'égard de l'approvisionnement des ressources énergétiques fossiles ainsi que l'aggravation constante de leur impact environnemental ont incité la communauté scientifique à rechercher des technologies de production d'énergie propre et renouvelable comme alternative aux systèmes énergétiques existants. Sans aucun doute, les dispositifs électrochimiques propres, tels que les piles à combustible, les supercondensateurs et les électrolyseurs, qui convertissent et stockent l'énergie sans émettre de gaz nocifs, sont des alternatives prometteuses pour construire une économie énergétique fiable et durable. Toutefois, l'utilisation de ces dispositifs électrochimiques propres comme alternatives aux systèmes énergétiques à base de combustibles fossiles présente des limites, notamment des coûts de fabrication élevés et une efficacité à long terme insuffisante. Compte tenu de cette situation, la réduction des coûts et l'augmentation de la durée de vie de ces appareils sont les principaux enjeux pour leur adoption à grande échelle. Dans cette quête, la lignine extraite de la biomasse peut servir comme matière première pour la préparation de substrats écoresponsables, ainsi que de matériaux d'électrode pour les dispositifs de conversion et de stockage d'énergie. La lignine est abondante, durable et contient une quantité de carbone plus élevée que toute autre biomasse. Par conséquent, la motivation de cette recherche est de démontrer la viabilité de la lignine dans les applications pratiques des piles à combustible, des supercondensateurs, et de l'électrolyse de la lignine pour la production d'hydrogène. Nous sommes convaincus que les matières premières utilisées pour fabriquer des matériaux de catalyseur et d'électrode, dans les systèmes de conversion et de stockage d'énergie, qui sont actuellement dérivées d'hydrocarbures fossiles, peuvent être remplacées par des précurseurs de biomasse tels que la lignine. Cette innovation permettrait l'émergence de nouvelles applications pour la conversion et le stockage d'énergie renouvelable.

## **1.2 Lacunes de la littérature et objectifs principaux**

L'état de l'art en matière de recherche sur les électrocatalyseurs pour les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) est attribué au catalyseur à nanoparticules de platine sur support/substrat à base de carbone (Pt/C). Le support à base

de carbone facilite non seulement la dispersion homogène des nanoparticules de platine sur sa surface, mais il joue également un rôle crucial dans l'amélioration de l'activité catalytique et dans la stabilité en fournissant de fortes interactions métal-support [39-41]. Les matériaux carbonés commerciaux les plus utilisés sont le noir de carbone Vulcan, le noir d'acétylène et le Ketjenblack qui sont coûteux et non renouvelables. Dans ce contexte, un support en carbone d'origine naturel qui pourrait remplacer ces substrats coûteux et non renouvelables n'a pas encore été découvert. La lignine apparaît comme candidate idéale pourvoyant de carbone pour le faire. Par conséquent, de nombreux laboratoires de recherche travaillent intensivement pour convertir cette macromolécule en matériaux avancés [42, 43].

Le catalyseur d'une réaction de réduction de l'oxygène (ORR) dans la cathode d'une pile à combustible (PEMFC) est généralement composé d'un support en carbone conducteur et de nanoparticules de platine. Compte tenu de cela, la première section de ce travail de recherche se concentre sur la synthèse d'un substrat à base de carbone dérivé de la lignine servant de support à ces nanoparticules. Les nanoparticules de platine sont étendues sur ce support de carbone. Car les catalyseurs Pt/C disponibles sur le marché pour les PEMFCs sont assez dispendieux, l'un des objectifs de recherche de cette thèse est de synthétiser un catalyseur de nanoparticules de platine déposées sur un substrat carboné dérivé de la lignine, afin de réduire les coûts et de répondre aux préoccupations environnementales.

Ce travail de recherche se consacre également au développement d'électrodes en carbone dérivé de la lignine pour les applications de supercondensateurs. Récemment, les supercondensateurs sont devenus des dispositifs de stockage d'énergie compétitifs par rapport aux batteries et ils sont actuellement utilisés dans plusieurs appareils électroniques tels que les appareils électroniques portables, biomédicaux, flexibles et vestimentaires [44]. La plupart des électrodes de supercondensateurs en carbone disponibles sont synthétisées à partir de polyacrylonitrile fossile et de brai, ce qui compromet la durabilité des supercondensateurs [45-48]. Dans cet esprit, la deuxième phase de la présente thèse

visé à dériver une électrode en carbone à partir de la lignine, pour en faire une électrode durable, performante et à faible coût pour les applications de supercondensateurs.

De plus, cette thèse doctorale propose d'évaluer l'électrolyse de la lignine pour la production de l'hydrogène [49]. L'électrolyse de l'eau traditionnelle génère de l'hydrogène à des surtensions élevées indésirables pour séparer l'eau en hydrogène et en oxygène. Le recours à la lignine en tant que source d'anolyte oxydable visant à produire de l'hydrogène à basse tension plutôt que l'électrolyse conventionnelle de l'eau, pourrait s'avérer être une approche innovante et efficace pour diminuer les coûts de fabrication de l'hydrogène. Ainsi, cette thèse doctorale est composée de trois phases de travaux de recherche; chaque phase comprend plusieurs tâches comme suit :

**Phase 1: Synthèse d'un catalyseur à base de carbone dérivé de la lignine par la méthode polyol pour les applications de piles à combustible à membrane échangeuse de protons.**

- **Tâche 1:** Préparation du carbone dérivé de la lignine comme support du catalyseur de platine.
- **Tâche 2:** Méthode polyol pour synthétiser des nanoparticules de platine sur les substrats de carbone dérivé de la lignine avec l'aide du carbone Ketjenblack.
- **Tâche 3:** Évaluation de la caractérisation physique du catalyseur développé.
- **Tâche 4:** Évaluation de l'activité électrocatalytique des catalyseurs développés par les techniques électrochimiques à demi-cellule et dans la pile à combustible pratique à H<sub>2</sub>/air. Puis, les évaluer en les comparant aux électrocatalyseurs de l'état de l'art couramment utilisés.

**Phase 2: Synthèse d'électrodes en carbone dérivé de la lignine pour supercondensateurs.**

- **Tâche 1:** Préparation d'une électrode en carbone à partir de la lignine en utilisant la méthode de broyage à billes.

- **Tâche 2:** Évaluation de la caractérisation physique des matériaux d'électrode.
- **Tâche 3:** Évaluation des performances du supercondensateur des matériaux d'électrode développés en employant la lignine comme électrolyte de soutien.

**Phase 3: Électrolyse de la lignine pour la production d'hydrogène.**

- **Tâche 1:** Assemblage du réacteur imprimé en 3D.
- **Tâche 2:** Utilisation de mousse de nickel comme anode et cathode dans le réacteur, séparées par une membrane échangeuse d'ions.
- **Tâche 3:** Évaluation de l'électrolyse de la lignine en flux continu par lots.

## Chapitre 2 – Revue de la littérature

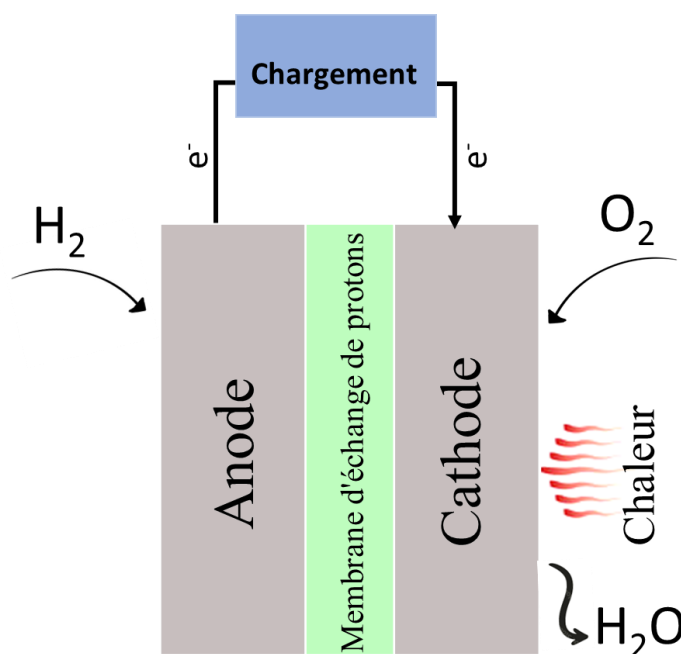
### 2.1 Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC)

Les piles à combustible représentent une technologie électrochimique innovante promettant un avenir vert et une autonomie énergétique par rapport aux ressources fossiles [50]. En général, les piles à combustible génèrent de l'électricité par des réactions chimiques entre les molécules d'hydrogène et d'oxygène, produisant de l'eau et de la chaleur comme sous-produits. Ces réactions se déroulent dans des compartiments spatialement séparés de la pile à combustible. Au cours des réactions, les liaisons entre l'hydrogène et l'oxygène sont brisées, et de nouvelles liaisons (hydrogène-oxygène) se forment par transfert d'électrons. Le système de pile à combustible capte les électrons libérés pour générer d'électricité.

Il existe plusieurs types de piles à combustible.

1. Pile à combustible à membrane échangeuse de proton (PEMFC): ce type de pile utilise une membrane échangeuse de protons comme électrolyte pour conduire les protons de l'anode vers la cathode et fonctionne à basse température. La PEMFC est souvent utilisée dans les secteurs des transports et dans les applications portables.
2. Pile à combustible à oxyde solide (SOFC): ce type de pile utilise un électrolyte en céramique solide et fonctionne à haute température; elle est utilisée pour les applications stationnaires.
3. Pile à combustible à méthanol direct (DMFC): ce type de pile utilise du méthanol comme carburant et fonctionne à basse température; elle est souvent utilisée dans des applications portables.
4. Pile à combustible alcaline (AFC): ce type de pile utilise un électrolyte alcalin et fonctionne à des températures relativement basses; il est utilisé dans certaines applications spécialisées.
5. Pile à combustible à acide phosphorique (PAFC): ce type de pile utilise l'acide phosphorique comme électrolyte et est souvent utilisé pour la génération d'énergie stationnaire.

Chaque type de pile à combustible présente ses propres avantages et inconvénients. Le choix d'une pile dépend de l'application spécifique, des conditions de fonctionnement et des priorités. Cependant, parmi elles, la PEMFC est la technologie la plus développée commercialement et présente des avantages par rapport aux autres, notamment une densité de puissance élevée, un fonctionnement à basse température, une utilisation efficace du carburant et de faibles émissions. Elle ressemble beaucoup à un dispositif électrochimique de type batterie, mais elle ne passe pas par le processus de recharge électrique. Cette technologie peut fonctionner presque indéfiniment, tant qu'elle dispose d'un approvisionnement en hydrogène. Cependant, son utilisation généralisée reste entravée par le coût élevé des électrocatalyseurs, qui sont habituellement constitués d'un substrat en carbone conducteur et des nanoparticules de platine.



**Figure 2.1** Illustration schématique de la PEMFC [51].

Les deux électrodes (anode et cathode) d'une PEMFC sont séparées par une membrane conductrice/échangeuse de protons, comme le montre la Figure 2.1. Assurer leur conductivité électrique élevée, leur porosité optimale, leur stabilité chimique dans un environnement oxydatif et réducteur, et leur résistance mécanique à la déformation est crucial pour la bonne performance de la PEMFC. La porosité des matériaux des électrodes

favorise l'écoulement des gaz réactifs et des produits. L'hydrogène est alimenté dans l'anode (soutenue par une plaque bipolaire) où l'hydrogène est oxydé en protons et en électrons; cela s'appelle la réaction de l'oxydation de l'hydrogène (HOR). Les électrons qui sont produits lors des réactions circulent via un circuit externe et les protons se dirigent vers la cathode à travers la membrane et réagissent avec l'oxygène pour produire de l'eau et de la chaleur (réaction de réduction de l'oxygène; ORR). En termes simples, les électrons et protons générés dans une électrode sont équilibrés en étant consommés dans l'autre électrode. Tandis que les électrons circulent via un fil conducteur externe pour produire du courant, les protons sont respectivement transportés à travers la membrane conductrice ionique. En raison de la taille beaucoup plus grande des ions par rapport aux électrons, leur transport est plus difficile, car ils utilisent le chemin de l'électrolyte pour circuler. Par conséquent, la résistance de l'électrolyte doit être faible pour favoriser le transport ionique et améliorer les performances de la pile à combustible. Pour cela, la membrane échangeuse de protons (PEM) est utilisée aussi fine que possible pour réduire la résistance au transport ionique. Le courant électrique circule dans le sens opposé au flux des électrons dans le circuit externe, ce qui signifie que la direction du courant électrique va de la cathode à l'anode. Cependant, il s'inverse dans l'électrolyte, impliquant que le courant électrique circule de l'anode vers la cathode. Les réactions de demi-pile anodique (réaction de l'oxydation de l'hydrogène) et cathodique (réaction de réduction de l'oxygène) sont représentées dans les équations 1 et 2. La somme des deux réactions de demi-pile est représentée dans l'équation 3 [52].

À l'anode; (réaction de l'oxydation de l'hydrogène)

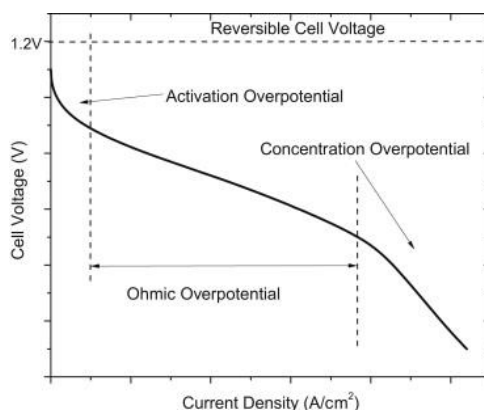


À la cathode ; (réaction de réduction de l'oxygène)



L'énergie électrique est générée lorsque ces deux réactions de demi-pile se produisent dans la pile à combustible, en raison du transfert d'électrons de l'anode vers la cathode. Cependant, chaque réaction de demi-pile nécessite d'énergie pour améliorer la cinétique,

qui est souvent lente dans des conditions standardisées. Comme mentionné dans la section précédente, la réaction de réduction d'oxygène cathodique nécessite un potentiel élevé pour être initiée par rapport à la réaction d'oxydation d'hydrogène en raison du faible taux de réduction de l'oxygène, ce qui entraîne la plus grande perte de tension. Cela signifie que la barrière énergétique de chaque réaction est surmontée en fournissant une certaine quantité d'énergie (appelée énergie d'activation), et en termes de tension, cela se traduit par une surtension. Ainsi, dans les piles à combustible, la plus grande perte de tension provient de la réaction de réduction de l'oxygène, ce qui peut être décrit comme une perte d'activation (Figure 2.2) [53]. D'autres pertes surviennent également dans les piles à combustible, telles que les pertes ohmiques et les pertes de transfert de masse. La perte ohmique est directement liée à la membrane électrolytique et aux divers contacts interfaciaux, qui créent une certaine résistance au flux d'ions et d'électrons. La perte de transfert de masse, également appelée perte de concentration, se produit en raison d'un approvisionnement insuffisant en oxygène vers la cathode, surtout à haute densité de courant où les réactifs ne peuvent pas être diffusés et consommés assez vite, entraînant une diminution de la tension globale de la pile. Un autre obstacle à la consommation des réactifs peut provenir de l'excès d'eau produit.



**Figure 2.2** Courbe de polarisation typique pour une PEMFC, reproduite avec la permission de la référence [53] (Annexe E).

## 2.2 Cinétique électrocatalytique de l'électrode

Un électrocatalyseur facilite la réaction électrochimique en adsorbant le réactif à sa surface et en le convertissant en intermédiaire adsorbé, impliquant le transfert de charge ( $O + ne^- \rightarrow R$ ) entre l'électrode et le réactif, appelé processus de transfert d'électrons. Il existe deux principaux paramètres cinétiques pour évaluer les performances électrocatalytiques de l'électrode, à savoir la surtension ( $\eta$ ) et la pente de Tafel ( $b$ ). Ces paramètres communiquent des informations intéressantes sur le mécanisme de la réaction électrochimique.

## 2.3 Surtension ( $\eta$ )

La surtension est le descripteur le plus important pour évaluer les caractéristiques cinétiques de la réaction électrochimique. Idéalement, une réaction chimique devrait débiter à un potentiel équivalent à celui de son état d'équilibre. Cependant, de nombreuses réactions électrochimiques exigent un potentiel initial nettement supérieur à leur potentiel d'équilibre pour vaincre l'obstacle cinétique de la réaction, ce que nous appelons la surtension. La surtension est la différence entre le potentiel appliqué ( $E$ ) et le potentiel de la réaction électrochimique dans la condition d'équilibre ( $\eta = E - E_{eq}$ ). Ainsi,  $\eta$  représente la force motrice de la réaction électrochimique, ou l'énergie nécessaire pour dépasser l'énergie thermodynamique et entraîner la réaction de transfert d'électrons à une certaine vitesse. Une densité de courant plus élevée obtenue à une faible surtension appliquée indique une meilleure performance catalytique du catalyseur pour une réaction électrochimique particulière. Selon l'équation de Nernst, le potentiel appliqué peut être représenté comme suit :

$$E = E^o - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C_R]}{[C_O]} \quad (\text{Éq. 4})$$

Où  $E$  est le potentiel appliqué et  $E^o$  représente le potentiel de la cellule dans des conditions standardisées,  $R$  est la constante universelle des gaz ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue,  $n$  est le nombre d'électrons transférés,  $F$  est la constante de Faraday ( $96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ ), et  $C_R$  et  $C_O$  sont les concentrations des espèces réduites et oxydées. Lorsque la réaction atteint l'équilibre ( $\eta = 0$ ;  $E = E_o$ ), les courants anodique et cathodique

deviennent égaux, générant ainsi un courant total nul. À  $\eta = 0$ , la densité du courant d'échange ( $i_0$ , une autre caractéristique cinétique de la réaction électrochimique), qui reflète la caractéristique intrinsèque des interactions de transfert de charge/liaison entre l'électrode et le réactif, peut être mesurée par la pente de Tafel. Une valeur plus élevée de  $i_0$  suggère une bonne activité catalytique du catalyseur pour la réaction électrochimique ciblée.

## 2.4 Équation de Tafel et pente de Tafel

L'équation de Tafel révèle également une caractéristique cinétique utile de la réaction électrochimique. Chaque réaction d'une demi-cellule nécessite un  $\eta$  élevé pour générer un courant significatif. Une faible surtension  $\eta$  est souhaitée pour obtenir un courant élevé à partir d'une réaction électrochimique spécifique. La relation entre la surtension appliquée et le courant est décrite par la célèbre équation de Butler-Volmer sur la cinétique des électrodes.

$$i = i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_a n F E}{RT} \right) + \exp \left( \frac{\alpha_c n F E}{RT} \right) \right] \quad (\text{Éq. 5})$$

Lorsque le test de polarisation est balayé vers le côté du potentiel le plus élevé, soit vers le côté anode, soit vers le côté cathode, le potentiel à l'autre extrémité devient insignifiant. Cela signifie que la moitié de l'équation de Butler-Volmer est une équation de Tafel. Par exemple, si le potentiel est testé vers l'ORR cathodique, alors le potentiel anodique à l'autre extrémité devient négligeable; l'équation peut être écrite comme suit:

$$i \approx i_0 \exp \left( \frac{\alpha_c n F E}{RT} \right) \quad (\text{Éq. 6})$$

Le logarithme de l'équation ci-dessus peut s'écrire comme ci-dessous :

$$\log (i) = \log (i_0) + \frac{\eta}{b} \quad (\text{Éq. 7})$$

Où  $i$  et  $i_0$  sont respectivement la densité de courant appliquée et la densité de courant d'échange et  $b$  est la pente de Tafel. Le  $i_0$  peut également être obtenu en extrapolant la pente de Tafel.

$$b = \frac{RT}{\alpha_c n F \log e} \quad (\text{Éq. 8})$$

Il est important de noter que les différentes valeurs de pente de Tafel associées à différentes étapes déterminant la vitesse d'une réaction particulière dépendent du coefficient de transfert ( $\alpha$ ), qui est lié au transfert d'électrons impliqués dans une réaction. Pour un processus de transfert d'électron unique idéal,  $\alpha$  est égal au facteur de symétrie ( $\beta$ ), qui est généralement égal à 0,5. Ainsi, la valeur de pente de Tafel pour une réaction électrochimique contrôlée par un transfert d'électron unique peut être calculée à partir de l'équation ci-dessus.

$$b = \frac{(8.314 \frac{J}{mol K}) (298 K)}{(0.5) \left(1 \frac{mol e^-}{mol}\right) \left(96485 \frac{C}{mol e^-}\right) \log e} = 0.118 V \quad (\text{Éq. 9})$$

La valeur de pente de Tafel obtenue  $\sim 118$  mV/décade est proche de 120 mV/décade, ce qui correspond à une réaction de transfert d'électron unique typique (irréversible, sans effet de transport de masse et barrière d'énergie symétrique) et donne un coefficient de transfert de 0,5. Bien entendu, cela peut également impliquer d'autres réactions élémentaires telles que l'adsorption, la désorption ou diverses réactions chimiques. Si l'étape déterminante de la vitesse est la réaction chimique après un transfert d'électron, alors le coefficient de transfert devient un ( $\alpha = 1$ ), ce qui donne une pente de Tafel de 60 mV/décade (pas totalement irréversible, effet de transport de masse non négligeable et  $\eta$  pas assez grand). Une faible valeur de pente de Tafel suggère que l'étape déterminante de la vitesse d'une réaction particulière se situe à la fin du processus de transfert multi-électrons, ce qui est une indication d'une bonne caractéristique catalytique du catalyseur [54].

## 2.5 Réaction de réduction de l'oxygène (ORR)

La réaction de réduction de l'oxygène (ORR) est la demi-réaction cathodique des piles à combustible hydrogène/oxygène, y compris les piles à combustible méthanol/oxygène (pile à combustible au méthanol direct), éthanol/oxygène (pile à combustible à éthanol

direct) et les piles métal-air. Elle est la plus difficile à réaliser en raison de sa nature cinétique lente, qui entraîne une perte de polarisation importante pendant le fonctionnement de la pile à combustible [55-58]. Afin d'accélérer la cinétique de la réaction de réduction d'oxygène, un catalyseur hautement actif est nécessaire. La cinétique de l'ORR dépend profondément des propriétés du catalyseur: plus l'activité est élevée, plus la cinétique de la réaction électrochimique est importante. Les bons catalyseurs pour l'ORR doivent avoir plusieurs caractéristiques telles que : i) ils doivent accélérer la vitesse de réaction sans passer par une quelconque consommation, ii) ils doivent avoir une sélectivité pour une réaction particulière et iii) ils doivent être robustes et ne pas se dégrader au cours de la réaction. Les techniques qui utilisent l'électrode à disque rotatif (RDE) et l'électrode à disque-anneau rotatif (RRDE) sont les plus courantes pour étudier l'activité des catalyseurs pour l'ORR (Figure 2.3a). Parce que ces techniques sont simples et qu'elles nécessitent d'une très petite quantité de catalyseur (quelques milligrammes) pour évaluation d'activité pour l'ORR, elles sont utilisées depuis plus de trois décennies. Toutefois, ces techniques sont irréalisables dans le cadre du fonctionnement des piles à combustible, puisque la pile elle-même, composée d'un MEA, s'avère complexe à produire. Elle requiert habituellement une quantité considérable de catalyseur, des aptitudes spécialisées ainsi que des équipements spécifiques. Dans l'autre cote, la technique de RDE ne satisfait pas la limite dite triphasée liée à la combinaison gaz réactif-ionomère-catalyseur lors des tests, et le catalyseur présente une densité de courant bien inférieure par rapport au test réalisé en ensemble d'électrodes à membrane. L'oxygène gazeux réactif est transporté vers l'interface de l'électrode par l'électrolyte qui a une capacité limitée à dissoudre l'oxygène. Cela signifie que, par rapport au réactif gazeux fourni au MEA, le transport d'oxygène via l'électrolyte est bien inférieur à l'interface du catalyseur, ce qui entraîne un courant plus faible que le courant observé au test en MEA dans les PEMFC. Donc, les études réalisées avec l'électrode à disque rotatif (RDE) et l'électrode à disque-anneau rotatif (RRDE) sont utilisés pour l'évaluation préliminaire de l'activité des catalyseurs pour l'ORR [59, 60].

## 2.6 Paramètres cinétiques

Les techniques RDE/RRDE ont été rigoureusement optimisées ces dernières années pour évaluer l'activité des électrocatalyseurs pour l'ORR. Dans le cadre des méthodes RDE/RRDE, l'ORR est généralement évalué en observant trois indicateurs clés: le potentiel de début de la réaction ( $E_{\text{onset}}$ ), le potentiel de mi-onde ( $E_{1/2}$ ) et la valeur de densité de courant limite (ou maximal) issues de l'analyse LSV. Dans une solution acide/alcaline saturée en oxygène, la densité de courant est enregistrée en fonction du potentiel appliqué contrôlé par un système à trois électrodes, comme représenté sur la Figure 2.3b. Le potentiel de début de réaction est connu comme la région d'activation où le courant cinétique de l'ORR démarre par le transfert d'électrons de la surface du catalyseur à la molécule d'oxygène. Plus le potentiel de démarrage est positif, plus l'électrocatalyseur est actif pour l'ORR. Le potentiel de mi-onde ( $E_{1/2}$ ) est le potentiel auquel la moitié de la densité de courant maximal atteint, donc plus ce potentiel est élevé, plus l'électrocatalyseur sera efficace. Autrement dit, les valeurs élevées pour  $E_{\text{onset}}$  et  $E_{1/2}$  représenteront la meilleure activité catalytique du catalyseur envers l'ORR (Figure 2.3b). Cependant,  $E_{1/2}$  combine à la fois la dynamique de l'électrode et les mécanismes de transport de l'oxygène du catalyseur, formant une zone régie par la cinétique et par la diffusion des réactifs [61, 62]. La troisième région de la courbe du test LSV pour l'ORR caractérise la région limitant la diffusion (Figure 2.3b). La rotation de l'électrode force le flux de convection de l'électrolyte vers la surface de l'électrode, amenant les espèces réactives par le mouvement de convection à proximité de la surface de l'électrode pour les consommer. Ainsi, la densité du courant est produite par la diffusion de l'oxydant (transport de masse du réactif oxygéné) de la solution en vrac à la surface de l'électrode, ce qui entraîne le courant à l'état stationnaire à une certaine vitesse de rotation. À mesure que la vitesse de rotation de l'électrode à disque rotatif augmente, l'épaisseur de la couche de diffusion devient plus fine, augmentant en conséquence le courant limitant l'état stationnaire, qui représente la diffusion maximale du réactif à une certaine vitesse de rotation. Ainsi, les données issues en utilisant les techniques RDE ou RRDE peuvent être utilisées pour calculer le courant cinétique ( $i_k$ ) afin d'évaluer les performances électrocatalytiques de l'électrode. Pour cela, la méthode Koutecky-Levich (K-L) est appliquée pour acquérir  $i_k$  en utilisant l'équation ci-dessous [39, 40, 63, 64].

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_D} \quad \text{Ou} \quad i_k = \frac{i_D \times i}{i_D - i} \quad (\text{Éq. 10})$$

Où  $i$  est le courant apparent ou courant observé qui est généralement mesuré à 0,9 V par rapport à RHE et  $i_D$  est le courant limité par diffusion qui est mesuré à 0,4 V par rapport à RHE. Ce courant limité par diffusion est contrôlé par la diffusion du réactif dans l'électrode en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode, qui est généralement mesurée à 1600 rotations par minute. Cependant, cette équation est appliquée pour calculer  $i_k$  lorsque la surface géométrique de l'électrode est égale à la surface réelle du catalyseur, comme dans le cas de l'électrode à disque en platine polycristallin. Pour les nanoparticules de platine déposées sur un support en carbone à grande surface, le courant doit être normalisé correctement en introduisant un facteur de rugosité ( $r_f$ ) pour obtenir des données cinétiques, comme défini dans la partie sur la surface électrochimique. Alternativement, le courant cinétique peut être calculé par un diagramme K-L sous différentes vitesses de rotation de l'électrode à disque. Où le courant limité par diffusion ( $i_D$ ) peut être exprimé en termes de l'équation de Levich.

$$i_D = 0.201nAF C_0(D_0)^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} = B\omega^{1/2} \quad (\text{Éq. 11})$$

Où 0,201 est un terme constant lorsque la vitesse de rotation  $\omega$  (vitesse de rotation angulaire de RDE) est exprimée en tours par minute. Si la vitesse de rotation  $\omega$  est exprimée en vitesse de rotation angulaire (rad/s), alors la valeur constante 0,62 est généralement utilisée, elle a pour unité le nombre de tours par minute ( $1 \text{ tr/min} = \pi/30 \text{ rads}^{-1}$ ).  $B$  représente la constante de Levich,  $F$  est la constante de Faraday (96485 C/mol),  $n$  est le nombre d'électrons transférés par molécule d'oxygène pendant la réaction de réduction de l'oxygène, qui peut être calculé en utilisant tous ces paramètres.  $A$  est la surface géométrique de l'électrode ( $0,1256 \text{ cm}^2$ ),  $C_0$  est la solubilité d'oxygène ( $1,26 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ ,  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour 0,1 M de  $\text{KOH}$ ,  $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $1,22 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  pour les électrolytes 0,05 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $\nu$  est la viscosité cinématique ( $0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$ ) d'une solution électrolytique de 0,1 M de  $\text{HClO}_4$ .  $D_0$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la solution électrolytique qui peut avoir

plusieurs valeurs selon les solutions: 0,1 M de  $\text{HClO}_4$  ( $1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), 0,1 M de  $\text{KOH}$  ( $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) et 0,05 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) [64, 65]. Du point de vue cinétique, l'ORR est plus facile en milieu alcalin qu'en milieu acide, mais les conditions de fonctionnement de la pile à combustible dépendent du facteur de solubilité-diffusivité de l'oxygène. Les valeurs présentées ci-dessus montrent que la solubilité de l'oxygène est plus grande en milieu acide qu'en milieu alcalin. En règle générale, la valeur de  $D_o$  (coefficient de diffusion de  $\text{O}_2$ ) augmente avec l'augmentation de la température et diminue avec l'augmentation de la viscosité de la solution. Différents types de solutions présentent des valeurs de  $D_o$  différentes en raison de leur variabilité de viscosité dynamique. Lorsque la concentration de la solution augmente, la viscosité de la solution augmente, ce qui entraîne une diminution de la valeur de  $D_o$  [66]. Ainsi, le facteur de solubilité-diffusivité de l'oxygène joue un rôle plus critique dans les conditions de fonctionnement de la pile à combustible que seulement le facteur cinétique. Cela montre que le choix de l'électrolyte est très important dans la mesure de l'ORR. Comme l'ORR est effectué dans différentes solutions ioniques, les valeurs de solubilité de l'oxygène, du coefficient de diffusion de l'oxygène et de la viscosité de l'électrolyte deviennent des facteurs importants dans le processus d'ORR. Les valeurs de solubilité de l'oxygène, de coefficient de diffusion de l'oxygène et de viscosité varient lorsque la concentration de l'électrolyte change (par exemple,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{KOH}$  et  $\text{NaOH}$ ) [67-69]. Par exemple, la solubilité de l'oxygène dans une solution aqueuse à 0,1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est d'environ  $1,10 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; elle diminue à  $0,98 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  lorsque la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  augmente à 1 M. Le diagramme  $i_D$  vs.  $\omega^{1/2}$  devrait donner une ligne droite à partir de laquelle nous pouvons calculer  $D_o$  en utilisant la pente ' $m$ '.

$$D_o = \left( \frac{m}{0.201 n A F C_o \nu^{-1/6}} \right)^{3/2} \quad (\text{Éq. 12})$$

La profondeur de la couche de diffusion ( $\delta$ ) peut également être calculée en fonction de la vitesse de rotation ( $\omega$ ) selon l'équation de Randles-Sevcik (équation 13). Plus l'électrode tourne rapidement, plus la taille de la couche de diffusion diminue, ce qui entraîne un courant en régime permanent plus élevé.

$$\delta = 4.98 (D_o)^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (\text{Éq. 13})$$

Le nombre de transfert d'électrons peut être mesuré soit par le diagramme de Koutecky-Levich selon l'équation 11, soit par la mesure utilisant la technique RRDE. Le nombre de transfert d'électrons et la génération de peroxyde pendant l'expérience ORR peuvent être calculés par la méthode RRDE en utilisant les équations 14 et 15.

$$n = \frac{4I_d}{[I_d + (I_r/N)]} \quad (\text{Éq. 14})$$

$$\%H_2O_2 = \frac{200 (I_r/N)}{[I_d + (I_r/N)]} \quad (\text{Éq. 15})$$

Où  $I_d$  et  $I_r$  sont respectivement les courants mesurés au disque rotatif et à l'anneau rotatif. L'efficacité de collecte du courant dans chacune des électrodes dépend du matériau dont elles sont faites. Cette efficacité est représentée par la lettre  $N$ . Dans le cas de l'anneau de platine,  $N$  est entre  $\sim 0,24 - 0,5$  [70].

## 2.7 Surface électrochimiquement active (ECSA)

La surface électrochimiquement active (ECSA) du catalyseur est déterminé par l'intégration de la charge associée à la région d'adsorption ou de désorption de l'hydrogène. La courbe de voltammétrie cyclique du catalyseur Pt/C est utilisé pour le calcul de l'ECSA en utilisant l'équation 16. La valeur de densité de charge de  $210 \mu C/cm_{Pt}^2$  est utilisée pour représenter l'adsorption d'une monocouche d'hydrogène atomique dans un électrolyte acide [47, 71].

$$ECSA (m^2/g) = \frac{Q_H (C)}{210 \frac{\mu C}{cm^2} \times m_{Pt} \left( \frac{\mu g}{cm^2} \right) \times A_{geo} (cm^2)} \quad (\text{Éq. 16})$$

Le facteur de rugosité ( $r_f$ ) est le rapport entre la surface réelle de platine ( $A_{real}$ ) mesurée à partir de la courbe de voltammétrie cyclique et la surface géométrique ( $A_{geo}$ ) de l'électrode de travail (diamètre de 4 mm), qui est de  $0,1256 cm^2$  pour notre étude [72].

$$r_f = \frac{A_{real}}{A_{geo}} = \frac{Q_H (C)/210 \frac{\mu C}{cm^2}}{0.1256 cm^2} \quad (\text{Éq. 17})$$

Pour calculer la densité du courant cinétique ( $j_k$ ) pour un catalyseur Pt/C, il faut utiliser la formule suivante.

$$j_k = i_k \times \frac{1}{r_f \times A_{geo}} \quad (\text{Éq. 18})$$

Ou

$$j_k = \frac{i_D \times i}{i_D - i} \times \frac{1}{r_f \times A_{geo}}$$

L'activité massique (MA) des catalyseurs à base de métaux du groupe de platine (PGM), est mesurée à 0,9 V par rapport à RHE. Cette valeur sert comme indicateur de l'activité ( $A/mg_{Pt}$ ) et pour évaluer le coût du catalyseur (Figure 2.3c). L'activité massique (MA) peut être calculé par la formule ci-dessous.

$$MA = j_k \times \frac{r_f}{L_{Pt}} \quad (\text{Éq. 19})$$

Ou

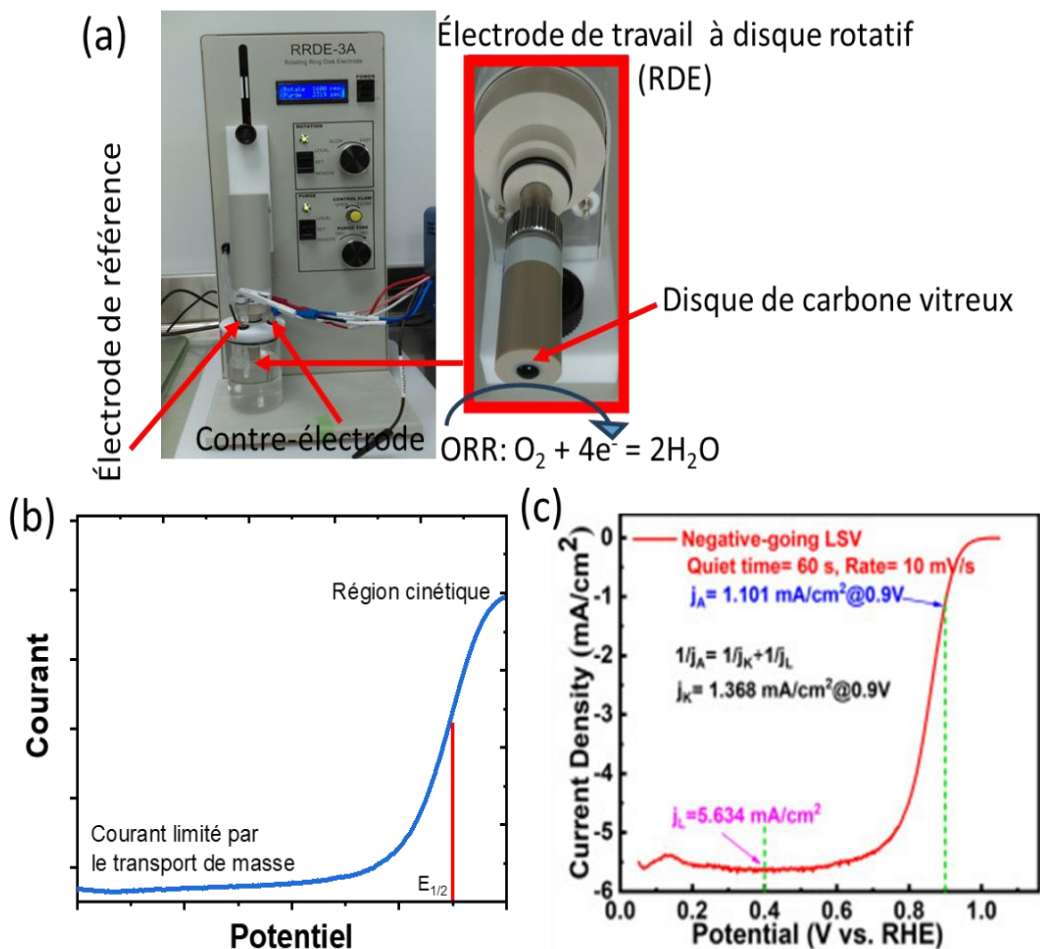
$$MA = \left[ \frac{i_D \times i}{i_D - i} \times \frac{1}{r_f \times A_{geo}} \right] \times \frac{r_f}{L_{Pt}}$$

Ou

$$MA = j_k \times \frac{1}{0.1256 cm^2 \times L_{Pt} \frac{\mu g}{cm^2}}$$

L'activité spécifique (SA) est également un paramètre clé pour évaluer l'activité ORR des nanoparticules de platine décorées sur un substrat en carbone à grande surface. La formule ci-dessous permet le calcul de la SA :

$$SA = \frac{MA}{ECSA} \quad (\text{Éq. 20})$$

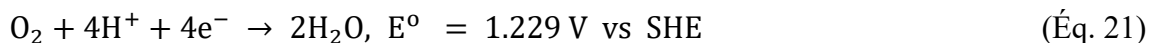


**Figure 2.3** (a) Représentation schématique de l'électrode de travail (WE) à disque rotatif (RDE) dans une configuration de cellule à trois électrodes avec une électrode de référence (RE) et une contre-électrode (CE). L'électrode de travail en carbone vitreux (WE) contient une couche de catalyseur Pt/C. (b) Régions de la courbe de polarisation typique issue du test LSV pour l'ORR. (c) Activité massique du catalyseur commercial Pt/C (20 % en poids de platine) en utilisant une charge de Pt 10 de  $\mu\text{g}_{\text{Pt}}$  et surface d'électrode de travail de  $0,2463 \text{ cm}^2$ . Reproduit à partir de la réf. [71] sous la licence CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

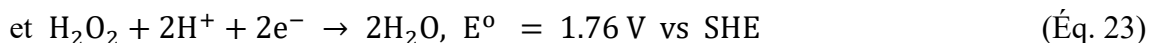
## 2.8 Mécanisme de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR)

Le mécanisme de l'ORR suit des chemins différents dans les milieux acides et alcalins. En général, l'ORR suit deux voies parallèles. La première consiste en une réduction directe à quatre électrons (chemin à quatre électrons), par laquelle le dioxygène est réduit en eau; la seconde implique un transfert à deux électrons pour générer de l'eau et du peroxyde d'hydrogène comme intermédiaire dans des solutions acides et alcalines. Pour l'ORR, la réduction à quatre électrons est souhaitable dans les piles à combustible car il présente un taux de réduction plus rapide [73]. Le chemin à deux électrons génère du peroxyde d'hydrogène qui diminue les performances et la durée de vie de la pile à combustible [74]. Il a été démontré que la génération de peroxyde est plus élevée en milieu alcalin qu'en milieu acide.

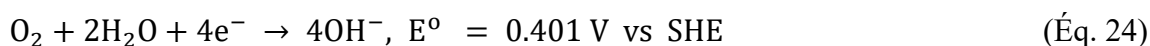
Chemin à quatre électrons en milieu acide :



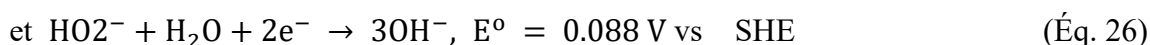
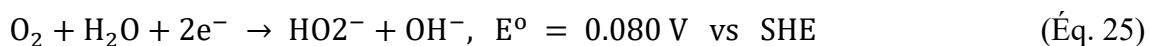
Chemin à deux électrons en milieu acide :



Chemin à quatre électrons en milieu alcalin :

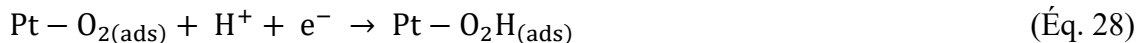


Chemin à deux électrons en milieu alcalin :

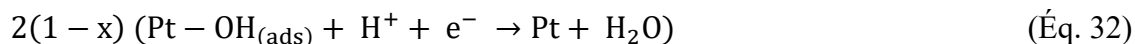
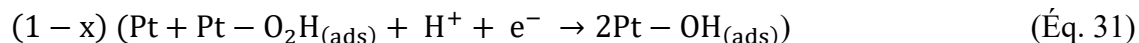
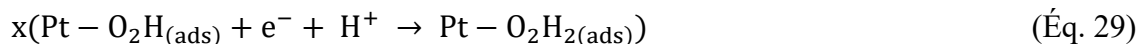


À première vue, les réactions ci-dessus semblent simples, mais elles sont complexes par nature en raison de l'implication de plusieurs étapes de réaction élémentaires associées. En général, le catalyseur réduit l'énergie d'activation de la réaction par les réactifs en interaction à sa surface, générant des intermédiaires par la formation de liaisons chimiques, améliorant la cinétique globale. Après plusieurs étapes élémentaires de la réaction, l'eau produite est formée et quitte la surface du catalyseur à la fin du processus de réaction. Lorsque l'ORR a lieu, par exemple sur un catalyseur de platine, dans un premier moment, l'oxygène est adsorbé sur sa surface et forme de l'oxyde de platine.

Ensuite, il est réduit en recevant  $H^+$  et  $e^-$  de la demi-réaction anodique de l'oxydation de l'hydrogène en passant par plusieurs étapes élémentaires. Zhang et al. [75] ont proposé ces étapes élémentaires en milieu acide comme suit :



(Étape déterminante de taux de réaction)



La production de  $H_2O_2$  et de  $H_2O$  dans les équations 30 et 32, respectivement, indique un chemin mixte de transfert de deux et quatre électrons, ce qui est appelé le nombre apparent d'électrons transférés par molécule d'oxygène. Normalement, la proportion relative des chemins de transfert de deux et quatre électrons dépend fortement de ces deux mécanismes de réaction. La proportion de ces deux mécanismes de réaction peut être représentée par  $x$  et  $(1-x)$ , pour les deux réactions, respectivement. Si  $x$  est égal à 1, alors le mécanisme suivra purement le chemin à deux électrons; si  $x$  est égal à 0, alors le mécanisme suivra purement le chemin à quatre électrons. En pratique, la valeur de  $x$  pour le catalyseur de platine est beaucoup plus petite que 1, ce qui donne un processus de transfert de quatre électrons dominant pour générer de l'eau avec un taux de production d'hydrogène peroxyde fortement réduit ( $< 2\%$ ) [76].

## 2.9 Électrocatalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR)

Les PEMFCs sont largement connues comme des dispositifs de conversion d'énergie qui génèrent de l'électricité sans émission de gaz nocifs. Mais la condition clé pour les bonnes performances des PEMFCs est le développement des catalyseurs pour la réduction de l'oxygène (l'ORR) rentables et durables. Comme mentionné dans la section précédente, l'ORR cathodique est connue pour être une réaction cinétiquement difficile dans les PEMFCs. Au début du développement des PEMFCs, de grandes quantités de nanoparticules de platine noir étaient utilisées comme catalyseurs (sans un support en

carbone) dans le MEA, ce qui permettait aux piles à combustible d'atteindre une performance suffisante. Toutefois, les nanoparticules de platine noir présentent le problème de l'agglomération pendant le fonctionnement de la PEMFC, en plus de présenter une faible surface électrochimique active. Plus tard, les supports en carbone pour leur dépôt ont émergé comme une percée. Leur utilisation a permis de distribuer les nanoparticules de platine sur une grande surface, ce qui a augmenté leurs utilisations, résultant en une performance accrue dans les PEMFCs [77].

Au cours des dernières années, d'immenses efforts ont été consacrés au développement de catalyseurs pour l'ORR en utilisant des nanoparticules de platine finement divisées sur un support conducteur en carbone à grande surface. Cependant, ces catalyseurs restent encore coûteux et représentent environ 35 à 45 % du coût total du stack de la pile à combustible (PEMFC). Si la charge en Pt est réduite, il y aura un nombre limité de sites actifs pour interagir avec les espèces de l'oxygène, ce qui entraîne une mauvaise performance de l'ORR. D'un autre côté, une charge plus élevée de nanoparticules de Pt offre un plus grand nombre de sites catalytiquement actifs disponibles pour la réaction, mais cela présente aussi des limites. Actuellement, l'état de l'art de la PEMFC exige une quantité de platine de 0,25 mg/cm<sup>2</sup> pour la cathode, ce qui dépasse largement la limite établie par le DOE (0,1 mg/cm<sup>2</sup>) [78]. Actuellement, Toyota Mirai utilise environ 36 g de Pt par véhicule [79]. En outre, la durabilité à long terme des catalyseurs basés sur le Pt/C constitue un autre défi pour l'avenir de la commercialisation de les PEMFCs. Il s'avère donc très intéressant de trouver un catalyseur très efficace, économique et durable pour l'ORR. Outre le platine, les métaux comme l'iridium (Ir), le palladium (Pd), le ruthénium (Ru) et le rhodium (Rh) ont été étudiés pour l'ORR, mais ils présentent tous une applicabilité limitée. Selon la littérature, le métal précieux plus adapté pour les électrodes de pile à hydrogène est uniquement le platine, mais c'est un métal noble extrêmement coûteux. Par conséquent, la charge en platine doit être réduite pour les rendre plus économiques. Compte tenu de ce facteur, d'intenses recherches sont actuellement menées pour réduire sa concentration en le combinant avec des métaux peu coûteux ou en développant des catalyseurs électrochimiques innovants exempts de métaux précieux. Cependant, tous les efforts ont jusqu'à présent été contrecarrés soit par une faible activité, soit par la nature thermodynamiquement moins stables des électrocatalyseurs [80-85].

Ces dernières années, des catalyseurs à atome unique de Pt ont été développés pour une utilisation atomique maximale en catalyse. Malheureusement, les atomes de Pt isolés ne sont pas compétents pour rompre les liaisons O-O, en raison du manque de plusieurs atomes connectés aux sites du groupe. Donc, les particules de Pt plus petites ne sont pas le plus adaptées pour améliorer l'ORR. Des nanoparticules de Pt de taille comprise entre 2 et 5 nanomètres semblent présenter une activité catalytique raisonnable pour l'ORR [86-89]. Cependant, l'effet de la taille des particules n'a pas encore été pleinement compris.

La stratégie de contrôle de la forme des particules de Pt est également utilisée pour améliorer la performance du catalyseur. Les catalyseurs Pt/C commercialement disponibles ont généralement des particules sphériques de platine sur le substrat en carbone. Par conséquent, leurs propriétés intrinsèques sont strictement limitées par leur faible ratio de surface-volume. Comparées aux particules de Pt sphériques, les formes tétraédriques, cubiques, octaédriques et dodécaédriques montrent une activité catalytique améliorée car les facettes des particules non sphériques modifient les interactions chimiques et électroniques, conduisant à des activités électrocatalytiques améliorées [90]. Développer des particules de Pt en autres formes que la forme sphérique semble donc une stratégie potentielle pour améliorer sa performance catalytique. En considérant que les défauts et les groupes fonctionnels du carbone servent de centre de nucléation des particules de Pt, contrôler leurs formes sur les supports en carbone revêt une grande importance dans le développement des électrocatalyseurs pour l'ORR [91]. Lors du test de stabilité accéléré, la corrosion du support en carbone se produit en raison de l'oxydation du carbone, entraînant l'agglomération ou la dissolution des nanoparticules de Pt, ce qui entraîne une dégradation de la performance de la PEMFC.

Typiquement, les carbones Vulcan XC-72 et Ketjenblack sont utilisés comme supports des catalyseurs. Ces supports en carbone ont une grande surface et contiennent un grand nombre de micropores et de mésopores pour soutenir les nanoparticules de Pt. Les supports en carbone à faible surface augmentent la taille des particules de Pt et réduisent la surface électrochimique active du catalyseur. Cependant, les mésopores complexes en trois dimensions génèrent une forte résistance à la diffusion de masse, réduisant ainsi l'utilisation des nanoparticules de Pt pour l'ORR.

Récemment, les nanotubes de carbone multi-parois (MWCNTs) et le graphène ont été utilisés comme supports conducteurs pour déposer des nanoparticules de Pt [92, 93]. Malheureusement, la production de ces catalyseurs à grande échelle est pratiquement irréalisable en raison des processus de synthèse complexes. De plus, ils présentent une interaction faible avec les particules métalliques, car le lien  $sp^2$  fort dans ces réseaux de carbone ne permet pas facilement l'adsorption chimique des particules de Pt sur leurs plans basaux, ce qui entraîne une stabilité à long terme insatisfaisante avec le temps. De plus, l'agglomération des couches latérales du graphène lors de la préparation des catalyseurs est également un problème majeur. Car les couches intercalaires agglomérées du graphène empêchent les molécules de l'oxygène d'atteindre les nanoparticules de Pt. En outre, leur coût élevé ne permet pas leur utilisation commerciale. Par conséquent, un nouveau concept pour le support de catalyseur est nécessaire pour surmonter les défis associés à l'utilisation des nanoparticules de Pt.

Il semble que la percée technique réside dans la sélection de matériaux de support, allant de la recherche fondamentale à la recherche appliquée. Dans cette quête, l'exploitation des biomasses pour la préparation de matériaux carbonés comme support peut être un excellent choix que permettra de réaliser le confinement efficace des nanoparticules métalliques de catalyseur afin d'atténuer son agglomération dans les conditions de fonctionnement de la cellule. Il a également été démontré que les pores du support carboné ont un impact critique sur la performance des métaux actifs [94]. Par exemple, il a été rapporté que les particules métalliques chargées dans des pores de taille inférieure à 20 nm ont peu d'impact sur la performance catalytique car la structure longue chaîne de Nafion entasse les particules à l'intérieur des pores et les restreint à former une interface efficace en trois phases [95, 96]. Actuellement, Toyota utilise 80 % des nanoparticules de Pt sur un support mésoporeux dans sa pile à combustible à hydrogène [97]. Pour la première fois, le sucre (ressource biologique) a été utilisé pour développer du carbone mésoporeux par Ryoo et collaborateur [98] en 1999 en utilisant la méthode de modèle. Suivant le même protocole, d'autres groupes de recherche ont développé des électrocatalyseurs pour la réduction de l'oxygène en utilisant le carbone dérivé du sucre comme support pour les nanoparticules de Pt, Pd et de métaux de transition [99-101]. Des nanosphères de carbone dérivé de l'amidon ont été utilisées par Cheng et collaborateur

[102] comme support pour les nanoparticules de Pt sous une température de pyrolyse de 350 °C. Le précurseur d'amidon a permis une bonne dispersion des nanoparticules de Pt. Après pyrolyse, l'amidon a formé une couche de carbone ultramince (0,58 nm) autour des nanoparticules de Pt, ce qui a efficacement empêché leur migration et leur agglomération pendant la réaction électrochimique, en perdant seulement 40 % de l'activité de masse par rapport au catalyseur commercial Pt/C (69 % de perte d'activité de masse) après un processus de cyclage à long terme (10 000 cycles).

Le fructose a été exploité pour développer un catalyseur pour l'ORR utilisant de l'acétate de fer, de la guanidine et du gel de silice [103]. Il a été démontré que, pendant le processus de pyrolyse, les complexes de fer favorisaient la graphitisation, résultant en catalyseur avec une activité ORR élevée. Li et collaborateurs [104] ont conçu un électrocatalyseur pour l'ORR utilisant du maté de lignine électrofilé en déposant des nanoparticules d'argent à travers du dioxyde de carbone supercritique sous traitement thermique à 180 °C. Le catalyseur tel que préparé a démontré une excellente activité électrocatalytique avec une activité massique de 119 mA/mg par rapport à celle du catalyseur Pt/C standard (98 mA/mg). Zhang et collaborateurs [105] ont réussi à créer du carbone codopé à l'azote et au soufre en combinant de la lignine et de l'urée, puis en soumettant le mélange à un traitement thermique à 900 °C. Leur catalyseur ainsi produit a démontré des performances remarquables lors de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR) dans des milieux acides et alcalins, maintenant une densité de courant jusqu'à 93,1 % après 10 000 secondes dans une solution basique. Il est bien connu que les agents dopants, en particulier les atomes d'azote, génèrent des sites réactifs intrinsèques dans le réseau de carbone en améliorant l'interaction entre les particules du catalyseur et le support de carbone [106]. Cela entraîne une amélioration de l'activité ORR et de la durabilité du catalyseur.

L'avantage du dopage à l'azote a également été prouvé par des études théoriques pour augmenter l'activité puisque les atomes de carbone adjacents au dopant à l'azote possèdent une densité de spin et une densité de charge plus positives, qui participent activement au processus d'électrocatalyse ORR [107]. Zhang et collaborateurs [108] ont développé des feuilles de carbone du type graphène dopé à l'azote avec une grande surface de 1756 m<sup>2</sup>/g en utilisant des peaux de banane. Ce catalyseur ORR dopé à l'azote a affiché un potentiel

de démarrage ( $E_o = -0,03$  V) et un potentiel de mi-onde ( $E_{1/2} = -0,17$  V) par rapport au catalyseur Pt/C commercial ( $E_o = -0,05$  V) et un potentiel de mi-onde ( $E_{1/2} = -0,2$  V), ainsi qu'une durabilité exceptionnelle dans les solutions alcalines et acides. De même, Gao et collaborateurs [109] ont exploité des chatons de peupliers (un biodéchet naturel) pour créer du carbone hautement poreux avec une grande surface de  $1462,5$  m<sup>2</sup>/g sous un processus d'activation à chlorure de zinc à 800°C. Ainsi, le catalyseur préparé était non seulement très actif pour l'ORR, mais montrait également une capacité élevée de 251 F/g ainsi que des propriétés oléophiles pour la séparation huile/eau. Récemment, notre groupe a démontré une méthode simple, à une étape, sans tensioactif pour développer des nanoparticules de Pt non sphériques sur du carbone Ketjenblack. Des petits et grands lots ont été préparés afin de déterminer l'effet de la mise à l'échelle de la procédure de synthèse. De plus, le noir de Ketjen a été traité chimiquement pour le dépôt de nanoparticules de Pt non sphériques [110]. Cette étude a montré que le support de carbone fonctionnalisé a un impact pour ajuster la dispersion des nanoparticules de Pt, mais l'activité pour l'ORR du catalyseur tel que préparé n'est pas été beaucoup influencée car l'ORR est une réaction très complexe et dépend d'une multitude de facteurs. Bien que les catalyseurs mentionnés ci-dessus aient démontré des résultats remarquables dans les tests RDE pour l'ORR, il est difficile de les adapter à une utilisation pratique dans les piles à combustible. La résistance au transfert de masse est considérablement réduite dans les conditions hydrodynamiques du test avec l'électrode à disque rotatif, contrairement au test en MEA qui présente une zone triphasée (gaz - liquide - solide).

Pour trouver un moyen fiable et écologique de développer des électrocatalyseurs pour les piles à combustible, les matériaux à base de lignine de biomasse pourraient offrir une solution non seulement pour arrêter l'utilisation des précurseurs d'origine fossiles de préparation des supports de carbone, mais aussi pour résoudre le problème de la pollution causée par la biomasse. Effectivement, ça dépendrait de l'ingénierie judicieuse de cet électrocatalyseur, afin d'obtenir les propriétés requises et de diminuer les coûts de production. À notre connaissance, il s'agit de la toute première tentative dans laquelle l'électrocatalyseur dérivé de la lignine de la biomasse sera mis en œuvre dans un dispositif à pile à combustible.

## 2.10 L'ensemble d'électrodes à membrane (MEA)

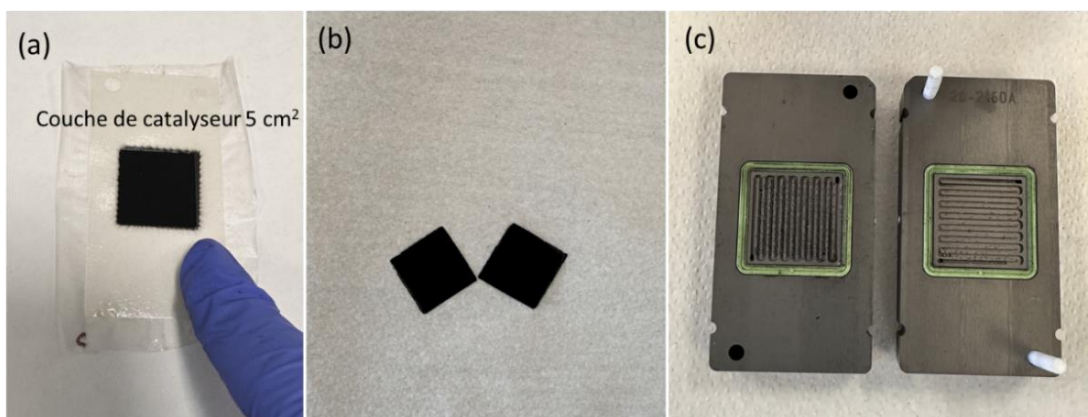
L'ensemble d'électrodes à membrane (MEA) (Figure 2.4a) est le cœur de la PEMFC. Le MEA est responsable du transport des électrons, des protons, de la chaleur, des réactifs et des produits, donc de la performance globale de la cellule. En bref, à l'interface catalyseur/ionomère, les molécules d'oxygène sont diffusées à travers les pores de la couche de catalyseur, les protons sont transférés de l'ionomère et les électrons s'écoulent du support de carbone, atteignant le catalyseur Pt. Tous ces réactifs se rencontrent au même endroit de l'interface où se produit la réaction de réduction de l'oxygène. Le MEA est fabriqué en prenant en sandwich une membrane échangeuse de protons (PEM), des couches de catalyseur (anode et cathode) et une couche de diffusion de gaz (papier carbone enduit d'une couche microporeuse).

Membrane échangeuse de protons (PEM). La PEM est fabriquée en utilisant un polymère perfluoré greffé avec des groupes d'acide sulfonique, que permet à l'eau d'absorber à sa surface pour faciliter la conduction des protons et agit comme électrolyte. Ce qui empêche également les électrons, les réactifs gazeux et l'eau de s'en échapper, sinon un court-circuit se produira.

Couche de catalyseur (CL). Les couches de catalyseur pour l'anode et pour la cathode sont composées des nanoparticules de Pt décorées sur des supports de carbones à grande surface, mélangées à des ionomères (Nafion<sup>TM</sup> et Aquivion<sup>®</sup>) et revêtues des deux côtés de la membrane. Le structure de la couche de catalyseur affecte directement les performances des piles à combustible, donc les nanoparticules de Pt doivent être optimisées sur un support en carbone pour en tirer les meilleures performances. Les couches de catalyseur (anode et cathode) sont censées avoir un bon contact avec le MEA pour assurer une bonne conduction des protons d'une électrode à une autre. Du côté de l'anode, les molécules de l'hydrogène sont diffusées via la couche microporeuse (MPL) vers la couche de catalyseur mélangé avec l'ionomère (anode), où ils s'oxydent en libérant des électrons et des protons, tandis que la couche de catalyseur cathodique réduit les molécules de l'oxygène, consommant des protons transférés de la couche anodique via l'ionomère, générant de la chaleur et des molécules d'eau.

Couche microporeuse (MPL). La chaleur générée dans la cellule est évacuée par le flux de réactifs gazeux à travers les canaux d'écoulement et par les canaux d'écoulement de refroidissement construits à l'intérieur des plaques bipolaires. Juste au-dessus des couches de catalyseur, du papier de carbone est placé comme couche de diffusion des gaz (GDL) (Figure 2.4b), qui est généralement composé de la MPL avec du polytétrafluoréthylène (PTFE) hydrophobe. La MPL aide les gaz à pénétrer dans les couches de catalyseur et facilite l'équilibre hydrique par un processus de rétention et d'élimination.

Plaques bipolaires (BPP). Les BPP sont généralement fabriquées à partir de matériaux hautement conducteurs, chimiquement stables, mécaniques et résistants à la corrosion. C'est un composant important de la PEMFC. Il facilite le flux d'électricité entre l'anode et la cathode de la PEMFC et il distribue également les gaz réactifs de l'hydrogène et de l'oxygène dans la PEMFC sur la surface active du MEA. Il gère la dissipation de chaleur pour éviter la surchauffe de la cellule. L'assemblage complet du MEA est pris en sandwich avec deux plaques bipolaires, qui sont généralement en graphite/ou en composite (Figure 2.4c) pour fournir les canaux d'écoulement permettant au réactif gazeux de s'écouler sur le MEA. Le canal d'écoulement est entouré d'un joint en caoutchouc pour sceller le MEA des deux côtés, ce qui bloque les fuites de gaz.



**Figure 2.4** (a) MEA. (b) GDL avec couche microporeuse de carbone. (c) Plaques bipolaires avec canaux d'écoulement et joints en caoutchouc.

## Chapitre 3 – Matériaux et méthodes expérimentales

### 3.1 Produits chimiques

Tous les produits chimiques et réactifs utilisés dans cette étude ont été achetés auprès de sources commerciales et utilisés tels que reçus sans purification supplémentaire. Lignine kraft (Sigma Aldrich), poudre de carbone noir Ketjen EC-600JD (Akzonobel), acide chloroplatinique ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , 37,5 %, Sigma Aldrich), hydroxyde de potassium (KOH, Sigma Aldrich), hydroxyde de sodium (NaOH,  $\geq 97,0$  %, Sigma Aldrich), acide chlorhydrique (HCl, 37 %, Sigma Aldrich), acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95-98 % Sigma Aldrich), acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 70 %, Thermo Fisher Scientific), n-propanol (Sigma Aldrich), acide perchlorique (70 %, GFS Chemicals), éthylène glycol (Thermo Fisher Scientific) et alcool polyvinylique (PVA, Sigma Aldrich). La suspension de résine perfluorée Nafion® (5 % en poids, dans un alcool aliphatique inférieur et de l'eau, contenant 15 à 20 % d'eau, Sigma Aldrich) a été achetée et utilisée telle que reçue. L'Aquivion® (D72-25BS) est acheté chez Solvay. Le feutre de graphite a été obtenu auprès du Fuel Cell Store. Des bouteilles de gaz de haute pureté (99.999%) d'azote et d'oxygène ont été utilisées auprès de la société Linde.

### 3.2 Méthode polyol

La méthode polyol est largement utilisée pour la synthèse de nanoparticules, en particulier de nanoparticules métalliques [111]. Cette méthode implique un agent réducteur généralement des alcools polyfonctionnels (par exemple, l'éthylène glycol, le diéthylène glycol ou le glycérol) pour réduire le précurseur métallique (par exemple, les sels métalliques) en nanoparticules à température élevée (généralement entre 150 et 300 °C) avec une forme, une taille et une composition contrôlées. Les nanoparticules préparées sont séparées par centrifugation ou filtration. Cette méthode est relativement simple et permet la synthèse de nanoparticules à grande échelle pour diverses applications, notamment la catalyse, l'électronique, la détection et plusieurs usages biomédicaux.

### 3.3 Méthode de broyage à billes

Le broyage à billes est une technique simple et polyvalente pour broyer les matériaux afin de fabriquer une poudre fine en utilisant un récipient (un bol) et des supports de broyage (les billes), tous généralement en acier inoxydable ou en céramique. Pendant le processus de broyage, le matériau est broyé par abrasion entre le récipient et les billes sous des vitesses de rotation extrêmement rapides, générant une haute pression localisée. Le dispositif de broyage transmet de l'énergie cinétique pour briser les matériaux en petits segments. Le temps de broyage, la vitesse de rotation, la taille du support de broyage et la quantité de matériau affectent fortement la taille des particules des matériaux ciblés. Ce procédé est également connu sous le nom de méthode mécano-chimique pour développer des matériaux fonctionnels [112]. Par exemple, en utilisant le broyage à billes, le graphite en présence de glace sèche peut être fonctionnalisé par des groupes fonctionnels carboxylés sans subir l'oxydation de ses plans de base [113]. Dans cette thèse, l'électrode en carbone dérivée de la lignine utilisée dans la section 4 est synthétisée par ce procédé.

### 3.4 Techniques de caractérisation ex-situ

*Microscopie électronique à balayage et à transmission* [114]. Sous un microscope électronique à balayage, les images de l'échantillon sont capturées par un faisceau d'électrons focalisé. Le faisceau d'électrons focalisé interagit avec les atomes des composés et produit les signaux topographiques et d'autres caractéristiques de surface des échantillons. Les signaux observés produits par le MEB sont des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique qui transmet le faisceau d'électrons à travers un échantillon ultra-mince, ce qui donne une image haute résolution de l'échantillon. La microscopie électronique à transmission est utilisée pour étudier la structure morphologique et la taille des particules des matériaux. La spectroscopie à rayons X dispersive en énergie (EDS ou EDX) est réalisée par un équipement MET qui permet des cartographies élémentaires et d'analyser la composition de l'échantillon, elle utilise une source d'excitation à rayons X interagissant avec les matériaux. Dans ce travail de doctorat, les échantillons sont analysés à l'aide d'un Zeiss Oxford 200 MC sous 200 kV.

*Diffraction des rayons X (DRX)* [115]. La diffraction des rayons X est une technique qui communique des informations sur les caractéristiques cristallines et la granulométrie du matériau solide en poudre. Cet équipement utilise un rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde comprise entre 0,01 et 10 nanomètres. Comme les cristaux du matériau contiennent un réseau régulier d'atomes, ils diffusent les ondes de rayons X par les électrons de ses atomes. La diffusion des ondes à partir des plans des cristaux entraîne un motif unique du cristal des matériaux. Un plan avec un espacement  $D$  est déterminé par la loi de Bragg ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ), où  $d$ ,  $\theta$ ,  $n$  et  $\lambda$  sont respectivement l'espacement entre les plans de diffraction, l'angle d'incidence, un entier et la longueur d'onde du faisceau. Dans ce travail de doctorat, les diffractogrammes des échantillons ont été enregistrés par DRX en utilisant le rayonnement Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) généré à 40 mA et 40 kV à un balayage de 0,05°/s.

*Analyse thermogravimétrique (ATG)* [116]. L'analyse thermogravimétrique fournit des informations utiles sur l'étude thermique des matériaux en fonction de l'augmentation de la température avec une vitesse de chauffage constante sous azote ou air comprimé. Cette technique permet d'étudier la déshydratation et la décomposition des matériaux. Le matériau peut être chauffé jusqu'à 900 °C dans l'air pour déterminer la teneur totale en métal des matériaux à base de carbone. L'analyse ATG est réalisée à l'aide d'une machine TA Instrument TGA Q500 pour mesurer la fraction pondérale de Pt.

*Spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)* [117]. L'ICP-OES est une méthode analytique utilisée pour déterminer la composition élémentaire de l'échantillon. Les ions et les atomes des matériaux absorbent de l'énergie pour déplacer les électrons de l'état fondamental à l'état excité. L'ICP-OES (spectromètre Agilent 710-ES) est utilisée pour mesurer la quantité de platine contenue dans les échantillons. Pour cela, les échantillons ont été digérés dans 8 ml d'acide nitrique concentré (HNO<sub>3</sub>) et d'acide chlorhydrique (1: 3) ultrasoniques suivis d'un chauffage à 80 °C pendant 6 h et dilués par ajout d'eau déionisée jusqu'à ce qu'un volume final de 100 ml soit atteint.

*Brunauer-Emmett-Teller (BET)* [118]. La méthode BET est utilisée pour obtenir des informations sur la surface et le volume poreux des matériaux. La méthode est basée sur l'adsorption physique des molécules de gaz à la surface du matériau. La quantité d'adsorbat adsorbée sur une surface est décrite par l'isotherme d'adsorption, qui est une fonction de la quantité adsorbée par rapport à la pression partielle à température constante. Le solide doit être refroidi afin d'effectuer le test et la mesure de la surface externe et de la surface due aux canaux et aux pores. La formation d'une monocouche par physisorption nécessite une quantité spécifique d'azote gazeux, et sur cette base, la surface peut être calculée. Les échantillons doivent être dégazés avant la mesure afin d'éliminer les gaz qui peuvent s'être adsorbés à la surface du matériau. Dans ce travail de doctorat, l'équipement Micrometrics est utilisé pour déterminer la surface spécifique et la distribution de la taille des pores des matériaux.

*Spectroscopie de photoélectrons à rayons X (XPS)* [119]. La spectroscopie XPS fournit des informations sur l'état chimique ou l'environnement de liaison des atomes dans les matériaux. Cette technique utilise un faisceau de rayons X d'une énergie spécifique. Lorsque le matériau est irradié par le faisceau de rayons X, l'énergie cinétique des électrons est évaluée à partir de l'émission de la surface des matériaux. Le spectre est enregistré en comptant les électrons éjectés sur une plage d'énergie cinétique. L'énergie et l'intensité du pic de photoélectron permettent l'identification et la quantification de l'élément de surface.

*Spectroscopie Raman* [120]. La technique de spectroscopie Raman est utilisée pour identifier les composants chimiques. Étant donné que les informations vibratoires sont spécifiques aux liaisons chimiques dans les molécules, la spectroscopie Raman utilise un laser (longueur d'onde 532 nm, 785 nm et 830 nm) pour exciter l'échantillon et induire une diffusion Raman. Elle utilise la lumière laser qui interagit avec les vibrations moléculaires, les phonons et d'autres excitations, ce qui entraîne un décalage vers le haut ou vers le bas de l'énergie de certains photons laser.

### 3.5 Techniques de caractérisation in-situ

*Configuration de cellule à trois électrodes* [121]. Une configuration de cellule à trois électrodes est un arrangement électrochimique fondamental qui examine principalement le comportement électrochimique des matériaux synthétisés. Il est composé de trois électrodes appelées électrode de travail (Pt, Au ou carbone vitreux), contre-électrode et électrode de référence. Ces trois électrodes sont immergées dans une solution électrolytique à l'intérieur de la cellule en verre. Le potentiostat est un instrument électronique qui régle le potentiel et mesure les propriétés électrochimiques de l'électrode de travail tout en surveillant la tension appliquée et le courant. Au niveau de l'électrode de travail, la réaction redox a lieu. La contre-électrode est constituée d'un métal inerte (par exemple, Pt ou graphite). Le courant circule entre la contre-électrode et l'électrode de travail. Les électrodes de référence sont des électrodes non polarisables qui sont généralement appelées : électrode Ag/AgCl remplie de KCl, électrode Hg/HgO remplie de KOH, électrode Hg/HgSO<sub>4</sub> remplie de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et électrode à hydrogène de référence. Le choix de l'électrode de référence dépend de l'électrolyte d'intérêt. L'électrode de référence est placée à proximité de l'électrode de travail et fournit un potentiel de référence stable. La différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est mesurée par le potentiostat et cet équipement ajuste les valeurs appliquées de manière itérative. Les expériences électrochimiques telles que la voltammétrie cyclique, la voltammétrie à balayage linéaire, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique sont généralement réalisées à l'aide d'une configuration de cellule à trois électrodes.

*Préparation de l'électrode de travail (WE).* Tout d'abord, l'électrode en carbone vitreux, est polie avec des suspensions d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,25 et 0,05  $\mu$ m, ALS, Co. Japan) sur un tampon de polissage et lavée à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée suivie d'un séchage sous un léger courant d'azote gazeux pour limiter toute contamination possible de l'atmosphère et obtenir une surface lisse et brillante. L'électrode de référence est préparée avec une solution de 0.1 M de HClO<sub>4</sub>, en appliquant -3 V au fil de Pt contenu dans un ensemble tubulaire en verre (ALS, Co. Japan) pendant 10 minutes jusqu'à ce que les bulles d'hydrogène apparaissent dans l'électrode. Comme la réaction de réduction de l'oxygène

est extrêmement sensible à toute contamination, toute la verrerie (Pyrex®) a été bien nettoyée avant utilisation pour éviter toute contamination possible. Pour cela, toutes les verreries ont été trempées dans la solution concentrée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour nettoyer toute trace organique absorbée à la surface de la verrerie et placées sous la hotte, puis bouillies au moins 6 fois avec de l'eau désionisée. La recette de l'encre catalytique est suivie selon les travaux de Shyam Kocha [122]. L'encre est préparée en utilisant 7,6 mg de poudre de catalyseur mélangée à 7,6 ml d'eau désionisée, 2,4 ml de 1-propanol et 40  $\mu\text{l}$  de suspension de résine perfluorée Nafion® (5 % en poids, dans un alcool aliphatique, contenant 15 à 20 % d'eau) dans un flacon en verre borosilicaté de 10 ml. Le mélange est traité au bain ultrasonique pendant 20 minutes pour l'homogénéiser. Ensuite, 10  $\mu\text{l}$  d'aliquote du catalyseur ont été soigneusement pipetés à l'aide d'une micropipette (Cole Parmer) sur l'électrode de carbone vitreux. L'électrode en carbone vitreux (4 mm de diamètre) avec une surface de  $0,1256 \text{ cm}^2$  est entouré par Téflon. La charge totale de Pt (par exemple, dans le cas du catalyseur Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>) est de  $15,73 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Le processus de séchage de l'encre sur la surface de l'électrode est également un facteur critique pour obtenir de bonnes performances électrochimiques du catalyseur. Pour cela, l'arbre rotatif inversé est tourné à une vitesse de 300 RPM pendant 45 min pour former un film mince d'encre coulée sur la surface de l'électrode en carbone vitreux. Dans le processus de séchage, le 1-propanol aide à l'homogénéisation et au séchage rapide de l'encre. Normalement, le ionomère échangeur de cations Nafion® agit comme un liant pour empêcher les particules de catalyseur de tomber de la surface de l'électrode. Le ionomère confère une rigidité mécanique au film de catalyseur sur le support et, en plus, il le rend conducteur ionique; cependant il n'est pas essentiel d'ajouter de ionomère lorsque le RDE est testé dans un électrolyte aqueux. C'est plutôt important pour le test en utilisant le MEA, que la couche de catalyseur soit rendue conductrice protonique pour satisfaire ce qu'on appelle la limite triphasée [123]. Avant les études de cinétique de l'ORR, la solution de 0,1 de  $\text{HClO}_4$  est purgée avec du  $\text{N}_2$ /ou  $\text{O}_2$  ultrapur pendant au moins 20 minutes. Pour conditionner l'électrode, le test de voltammétrie cyclique entre deux potentiels définis est réalisé pendant 100 cycles à une vitesse de balayage de 500 mV/s pour obtenir une courbe de CV stable. Pendant le fonctionnement électrochimique du système de cellule à trois électrodes, le courant circule entre les électrodes de travail et de contre-électrode,

permettant de mesurer la surtension de la demi-réaction qui a lieu à l'électrode de travail sans être interrompue par la demi-réaction qui se produit à la contre-électrode. Pour minimiser la résistance ohmique, l'électrode de référence est positionnée à proximité de l'électrode de travail en connexion ionique avec la solution électrolytique. La surface électrochimiquement active (ECSA) est calculée à partir de la charge de dépôt sous-potentiel de l'hydrogène (HUPD) dans une solution électrolytique purgée à l'azote en supposant une charge spécifique de  $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Pour le test de LSV, la cellule électrochimique est purgée avec d'azote pour obtenir une courbe de fond et avec de l'oxygène de haute pureté pendant au moins 20 minutes pour mesurer l'activité ORR du catalyseur en utilisant une vitesse de rotation similaire (1600 RPM). Le courant de fond est mesuré en utilisant de la voltammétrie à balayage linéaire (LSV) sous flux d'azote. Le courant de la réaction de réduction de l'oxygène est mesuré pendant le test de LSV en l'électrolyte saturé en oxygène. Les propriétés catalytiques du TTK commercial standardisé (47,1 % en poids, Tanaka) sont comparées dans des conditions similaires à des fins de comparaison.

*Voltammétrie cyclique (CV)* [121]. La technique de voltammétrie cyclique est utilisée pour caractériser les performances électrochimiques des matériaux d'électrode. Elle fournit des informations sur la réaction chimique initiée par transfert d'électrons en montrant les processus d'oxydation et de réduction des espèces moléculaires. Dans cette technique, le potentiel est augmenté entre deux potentiels de vertex (fenêtre de potentiel) et le courant est enregistré en fonction du potentiel, ce qui équivaut à l'enregistrement en fonction du temps. Le changement de potentiel en fonction du temps est appelé taux de balayage. Lorsque le potentiel augmente négativement d'un potentiel défini à un autre potentiel défini, l'espèce d'électrode est réduite et le courant de crête observé est appelé courant cathodique. Inversement, lorsque le potentiel est balayé positivement, le courant de crête observé est appelé courant anodique. Cette inversion peut se produire plusieurs fois au cours d'une seule expérience.

*Voltammétrie à balayage linéaire (LSV)* [121]. La technique électrochimique de voltammétrie à balayage linéaire permet de balayer le potentiel dans le sens négatif

(cathodique) ou dans le sens positif (anode). En termes simples, dans la LSV, le potentiel est augmenté en direction de la région cathodique ou anodique d'intérêt, et dans la technique de CV le potentiel est balayé de manière répétée entre deux sommets. La LSV est généralement appliquée pour étudier la réaction de réduction/évolution de l'oxygène et d'évolution de l'hydrogène.

*Spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS)* [121]. La PEIS est une technique électroanalytique utilisée pour étudier les propriétés électrochimiques des matériaux et des interfaces, fournissant des détails sur la résistance, la capacité et l'inductance du système. L'impédance est mesurée sur une plage de fréquences allant de mHz à MHz. Elle permet de comprendre la résistance au transfert de charge, la conductivité de l'électrolyte, le processus de diffusion et d'analyser l'efficacité de la pile à combustible.

*Préparation de l'encre et de l'ensemble d'électrodes à membrane (MEA)*. Le MEA est préparée en utilisant une membrane Nafion 211 (25,4 micromètres d'épaisseur) masquant la zone active de 5 cm<sup>2</sup> à l'aide d'une feuille de cadre PEN. L'encre est préparée en mélangeant 3 % de contenu solide (ionomère (I)/carbone (C) = 0,6) dans de l'eau, du n-propanol et de l'ionomère (Aquivion D72-25BS, Solvay) en utilisant un bain ultrasonique (avec glace) pendant 50 minutes. Puis, l'encre est pulvérisée sur la zone active de la membrane Nafion 211 à l'aide d'un aérographe (Paasche Co.). La charge de Pt est respectivement d'environ 0,1 et 0,4 mg<sub>Pt</sub>/cm<sup>2</sup> sur les côtés anode et cathode. Après avoir pulvérisé le catalyseur des deux côtés de la membrane, elle a été séchée et pesée pour mesurer la charge massique sur l'anode et la cathode. Pour l'assemblage des cellules, du papier carbone non tissé recouvert d'une couche microporeuse a été utilisé comme couche de diffusion de gaz des deux côtés de la couche de catalyseur. Le MEA tel qu'assemblé a été placé entre deux plaques de graphite contenant des canaux d'écoulement en serpentins pour être testé dans une station d'essai de piles à combustible (Greenlight Innovation G40). La cellule fonctionne à 75 °C et 90 °C et l'humidité relative est maintenue à 100 % HR en ajustant la température d'entrée et la température du point de rosée. La température est l'une des conditions de fonctionnement critiques pour évaluer les performances des piles

à combustible. La conductivité protonique de la membrane Nafion dépend fortement de la mouillabilité de la membrane. Une température élevée, par exemple  $> 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , déshydratera la membrane et ceci perdra sa conductivité protonique, ce qui aura un effet négatif sur les performances du MEA. Par conséquent, la PEMFC fonctionne généralement à  $< 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La membrane Nafion est généralement utilisée dans la plage d'épaisseur de 25 à 50  $\mu\text{m}$  et la perméation des gaz est inévitable, en particulier l'hydrogène gazeux car il a une taille plus petite que l'oxygène. En général, le croisement de l'hydrogène a un impact négatif sur l'efficacité de la pile à combustible et réduit la tension en circuit ouvert. L'humidité relative est également un facteur important car la conductivité protonique de la membrane est directement liée à la présence d'eau. Pendant le fonctionnement de la pile à combustible, les réactifs gazeux sont humidifiés avant d'être introduits dans la pile. En général, l'augmentation de l'humidité relative améliore les performances de la pile à combustible. Cependant, une humidité relative élevée entraîne des difficultés de gestion de l'eau, ce qui entraîne une inondation de l'intérieur de la pile à combustible. La pression joue également un rôle important, une augmentation de la pression de fonctionnement peut améliorer efficacement le transport cinétique et massique, améliorant ainsi les performances de la pile.

Le débit de gaz anodique et cathodique a été réglé à 1,2 et 2 nlpm (litre normal par minute) avec une contre-pression cathodique de 150 kPag (kilopascal gauge) pour tester les performances de la pile. Il est nécessaire de contrôler le débit de réactif gazeux avant le fonctionnement du test de la pile à combustible. En général, les réactifs gazeux ( $\text{H}_2$  et l'air) sont fournis plus que leur consommation pendant la réaction. Le débit des réactifs gazeux ne peut être contrôlé qu'à partir du débit d'entrée/sortie, car le débit d'entrée et le taux de consommation de gaz sont différents. Les essais de pile à combustible sont réalisés à l'aide d'un système composé d'une membrane échangeuse de protons (Tandem Technologies Ltd.), sur laquelle la couche de catalyseur est déposé et encadré entre les autres composants (couche de diffusion de gaz et plaques bipolaires) comme illustré à la Figure 3.1.



**Figure 3.1** Système de test de pile à combustible en utilisant l'ensemble d'électrodes à membrane (MEA) avec membrane échangeuse de protons et démonstration de ses composants.

## **Chapitre 4 – Synthèse de catalyseur au carbone dérivé de la lignine par la méthode polyol pour l'application aux piles à combustible à membrane échangeuse de protons (Phase 1)**

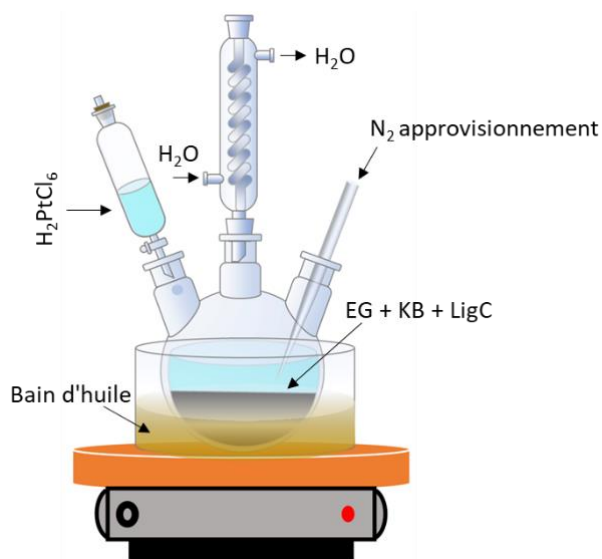
Les matériaux de carbone renouvelables attirent beaucoup d'attention dans le secteur de la conversion et du stockage d'énergie, principalement en raison de leur procédé de fabrication simple et respectueux de l'environnement. L'objectif de cette phase de travail consiste à identifier l'activité de réaction de réduction de l'oxygène du catalyseur de carbone dérivé de la lignine préparé par la méthode polyol. Ce matériau pourrait servir d'électrocatalyseur pour la réaction de réduction cathodique de l'oxygène dans les applications relatives aux piles à combustible. Même si plusieurs catalyseurs de carbone dérivés de la biomasse ont déjà fait l'objet d'études, ils sont toujours moins performants que les catalyseurs commercialisés au carbone, en raison d'un degré de graphitisation moindre, d'une conductivité électrique plus basse, d'une activité intrinsèque plus faible et d'une stabilité inférieure [124-127]. Parmi les nombreuses méthodes pour déposer des nanoparticules de platine sur un support de carbone en solution, la méthode polyol se démarque comme une méthode chimique relativement simple pour la production de catalyseurs. Elle présente plusieurs avantages tels qu'un faible coût, une maniabilité facile, le contrôle de taille et de forme des particules, et la préparation des matériaux à haut degré d'alliage avec une grande diversité de compositions et de conceptions [128]. Cette phase de recherche porte sur l'utilisation d'un substrat en carbone dérivé de la lignine combiné avec carbone commercial ketjenblack pour la préparation d'un support en carbone pour la déposition des nanoparticules de platine en utilisant la méthode polyol. Les propriétés électrochimiques du catalyseur développé ont été étudiées via des tests en deux systèmes : dans une configuration de trois électrodes en demi pile et dans une pile à combustible H<sub>2</sub>/air unique.

## 4.1 Synthèse

Pour obtenir le catalyseur en carbone issu de la lignine par la méthode polyol, nous avons d'abord synthétisé le substrat de carbone à partir de la lignine kraft par la méthode hydrothermale. Pour ce faire, la lignine kraft (3 g) a été dissoute dans 50 ml de solution de d'hydroxyde de potassium (KOH à 0,5 M), puis 50 ml de méthanol a été ajouté sous agitation pendant 1 heure. Le mélange a été versé dans une coupelle revêtue de Téflon et maintenu à 180 °C pendant 20 h. La suspension de lignine ainsi préparée a été recueillie, puis nous y avons ajouté de l'eau désionisée jusqu'à ce que le volume atteigne 1 litre. Ensuite, la solution a été coagulée par ajout de 50 ml de solution d'acide sulfurique (1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). La solution a été filtrée à l'aide d'une membrane filtrante (taille des pores de 0,2 µm) dans un entonnoir (taille 500 ml, PAL Co.) avec une quantité abondante d'eau désionisée. Le produit filtré a été séché sous hotte pendant plusieurs jours. L'échantillon séché a été carbonisé dans un four tubulaire horizontal sous vide (-1 bar) pendant 2 h à 1200 °C. La température du four a été augmentée à 5 °C/min. L'échantillon carbonisé a été traité avec une solution d'acide chlorhydrique (2 M de HCl) pendant 20 heures à 120 °C pour éliminer toute contamination métallique possible. Après avoir été refroidi, le matériau carboné a été récupéré et l'excès d'acide a été éliminé en le rinçant abondamment à l'eau jusqu'à ce que le pH devienne neutre. Le carbone obtenu à partir de la lignine a été désigné sous le nom de LigC.

Le carbone commercial ketjenblack (KB) a été fonctionnalisé à l'aide d'un mélange (1: 3) d'acide sulfurique (4 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'acide nitrique à et (4 M de HNO<sub>3</sub>) pendant 4 heures à 120 °C. Le carbone KB fonctionnalisé a été ensuite nettoyé par lavage et centrifugation consécutifs avec élimination de l'eau jusqu'à ce que le pH devienne neutre. Ensuite, une certaine quantité de KB séché (0,4 g) est mélangée dans une solution d'éthylène glycol (90 ml) et de l'eau désionisée (46 ml) et agitée toute la nuit à température ambiante. Ensuite, une quantité prédéterminée du carbone LigC a été ajoutée à cette solution dans un bain à ultrason pendant 30 min. Dans un bécher, 1 g de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O a été dispersé dans une solution d'éthylène glycol (30 ml) et d'eau (10 ml). Cette solution contenant des précurseurs de platine a été versée goutte à goutte dans un ballon à fond rond contenant des matériaux de carbone (LigC et/ou KB) sous azote. Ce ballon à trois cols a été équipé

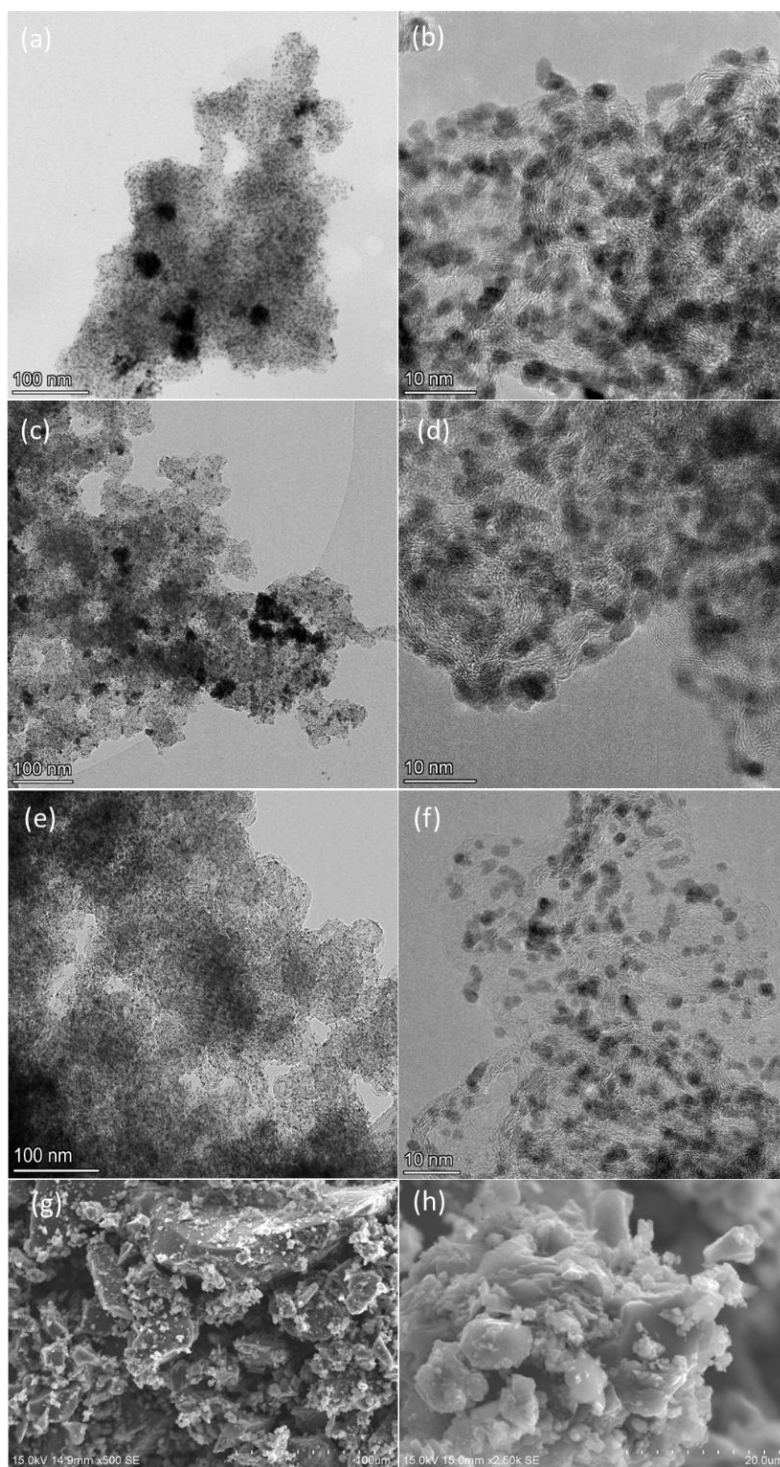
d'un condenseur à serpentin à flux d'eau, comme le montre la Figure 4.1. Ensuite, 25 ml d'hydroxyde de sodium (1 M de NaOH) a été lentement ajouté au mélange ci-dessus pour régler le pH au-dessus de 10. Après 10 minutes, la température est réglée à 160°C pendant 2,5 heures sous flux d'azote continu à 400 tr/min. Le mélange a été laissé refroidir naturellement, puis 25 ml d'acide chlorhydrique (1 M HCl) a été ajouté au mélange pour faire précipiter le produit. Le produit final a été recueilli en rinçant le catalyseur avec une quantité abondante d'eau désionisé pour éliminer l'acide. Le produit obtenu a été séché à température ambiante. Ainsi, les catalyseurs préparés sont nommés Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> et Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>, où les nombres représentent le pourcentage pondéral utilisé de KB et LigC pour la préparation des catalyseurs. Par exemple, Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> contient 70% du carbone KB et 30% du carbone LigC. Nous avons synthétisé de catalyseur en utilisant seulement de carbone commercial KB (sans ajouter de carbone LigC), qui a été nommé Pt/KB. Pour synthétiser les catalyseurs Pt avec KB, nous avons suivi la même procédure de dépôt de Pt sur un substrat de carbone KB mais sans ajouter de carbone dérivé de la lignine. Les catalyseurs tels que synthétisés ont été caractérisés à l'aide de plusieurs techniques physico-chimiques. Les performances électrocatalytiques du catalyseur ont été évaluées à l'aide d'une configuration de demi-cellule à trois électrodes et d'un système de pile à combustible H<sub>2</sub>/air.



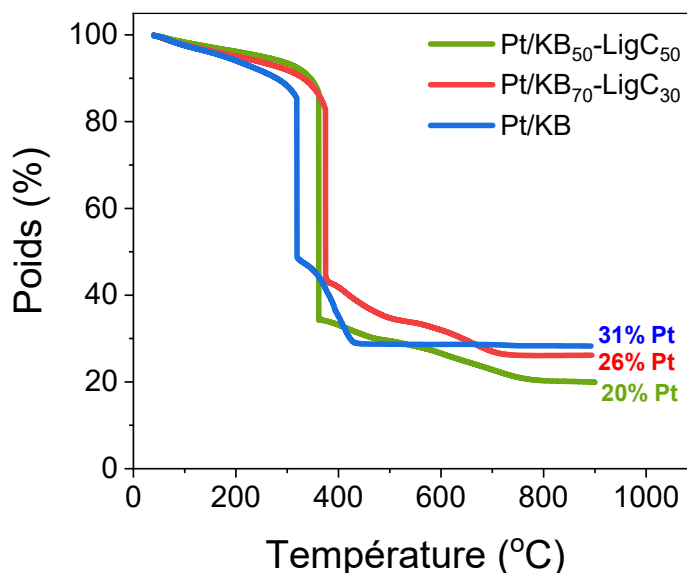
**Figure 4.1** Diagramme schématique de la préparation du catalyseur.

## 4.2 Morphologie et caractérisation structurelle

Les images de microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) dans la Figure 4.2 (a-f) montrent des nanoparticules de platine déposées sur divers supports comme du carbone dérivé de lignine (LigC) avec du ketjenblack (KB) et le support de KB pur (sans LigC). On peut observer sur les images que les nanoparticules de platine sont allongées de manière homogène sur toute la surface du carbone. Dans les images de microscopie électronique à transmission haute résolution des échantillons Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub> et Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> (Figure 4.2 (a-d)), les gros points denses de couleur noire visibles sont attribués à présence du carbones LigC. En outre, les tailles des particules de platine dans les échantillons Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub> et Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> étaient légèrement supérieures à 10 nanomètres, comparativement à celles déposées sur le carbone KB (échantillon Pt/KB), dont la dimension est d'environ 5 nanomètres. Les franges graphitiques peuvent également être observées dans la structure carbonée, ce qui est bénéfique pour améliorer la conductivité des catalyseurs. Une telle distribution de nanoparticules de platine sur un support carboné s'est avérée efficace pour la réaction électrocatalytique, en particulier pour la réaction de réduction de l'oxygène [129-134]. Les images de l'échantillon LigC obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) pour différents grossissements sont présentées à la Figure 4.2 (g, h). Pour estimer la quantité de platine chargée sur les échantillons, l'analyse ATG a été effectuée sous flux d'air avec un débit de 10 °C/min jusqu'à 900 °C. Comme le montre clairement la Figure 4.3, la majeure partie du carbone est brûlée et le résidu restant contient la teneur totale en métal, qui est d'environ 31 % (Pt/KB), 26 % (Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>) et 20 % (Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>). Ce résultat montre que lorsque la quantité de LigC augmente dans l'échantillon, la quantité de nanoparticules de platine diminue légèrement, cela peut être dû au fait que la présence de LigC non fonctionnalisée empêche le dépôt de nanoparticules de platine, substituant le support de KB. Le support KB seul a été également analysé par analyse thermogravimétrique comme référence pour obtenir la masse du carbone résiduel qui reste comme résidu près de 1,93 %.



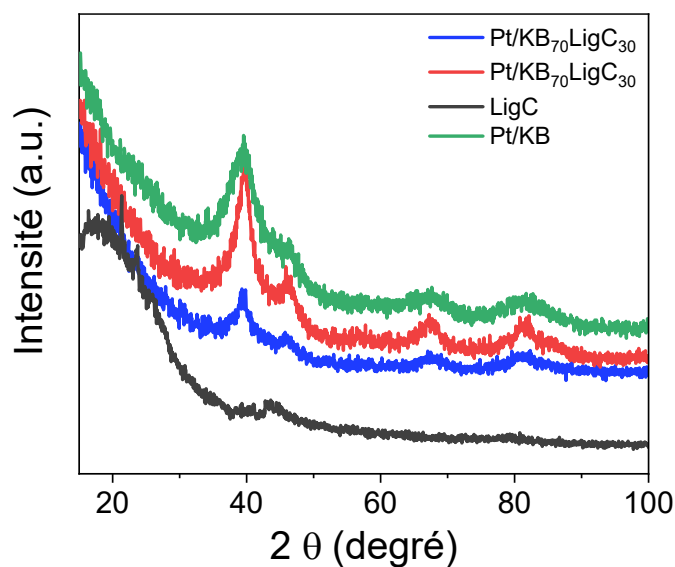
**Figure 4.2** Images de microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR). (a, b) Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>, (c,d) Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>, (e,f) Pt/KB, et (g,h) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) du carbone LigC.



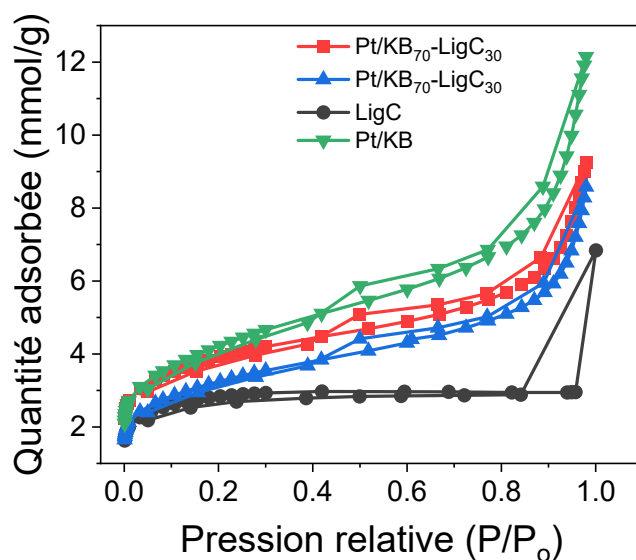
**Figure 4.3** ATG des échantillons Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>, Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>, et Pt/KB.

La diffraction des rayons X (Figure 4.4), représentée visuellement ci-dessous, sert à étudier les propriétés structurales de catalyseurs. Les résultats de l'analyse DRX du carbone issu de la lignine révèle deux pics distincts, situés respectivement à 25° et 43,5°, correspondant aux plans (002) et (100) du carbone. Ces résultats indiquent une configuration déformée et amorphe pour le carbone LigC. Les diagrammes associés aux échantillons Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub> et Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> mettent en évidence des pics nettement définies, attribuables à une structure cubique à facettes centrales (CFC) pour les agrégats cristallins de platine. Cette observation contraste avec celle concernant les nanoparticules de platine sur Pt/KB, où ces traits cristallins ne sont pas apparents. Il est courant d'observer un lien positif entre la dimension des particules de platine et leur caractère cristallin, selon diverses études [135-137]. Cela cadre avec les données obtenues par microscopie à transmission haute résolution, qui ont mis en lumière des nanoparticules de platine légèrement plus volumineuses dans les échantillons Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub> et Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>. La Figure 4.5 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote par méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Les surfaces spécifiques (BET) des échantillons ont été

évaluées à  $326 \text{ m}^2/\text{g}$  (Pt/KB),  $274 \text{ m}^2/\text{g}$  (Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>) et  $253 \text{ m}^2/\text{g}$  (Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>), respectivement.



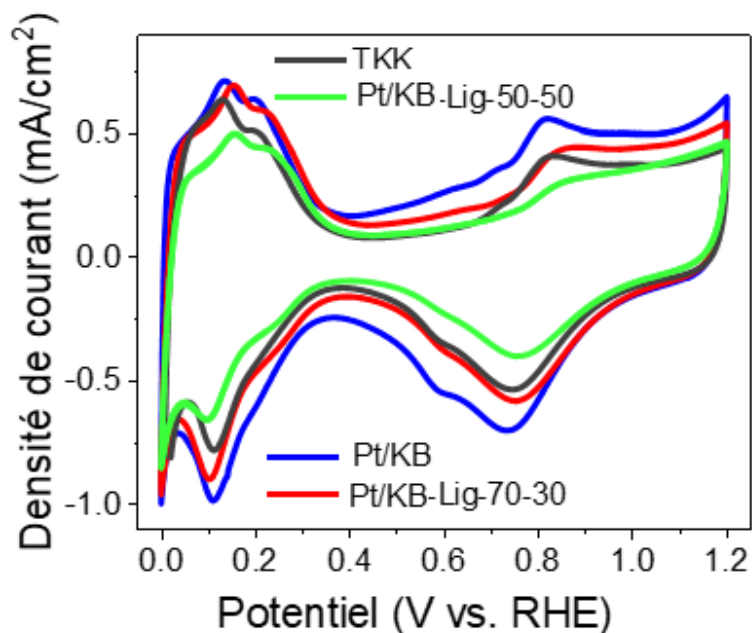
**Figure 4.4** Diagramme de diffraction à rayons - X des échantillons LigC, Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>, Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>, et Pt/KB.



**Figure 4.5** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons Pt/KB Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>, et Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>.

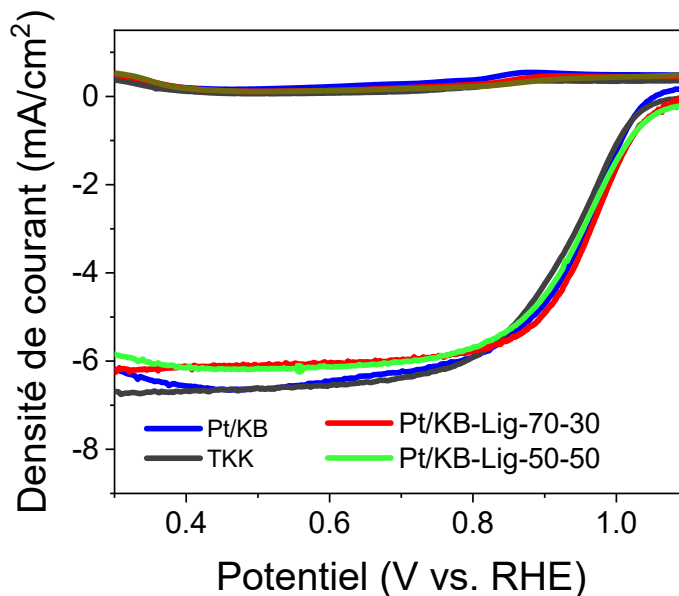
### 4.3 Activité catalytique des échantillons

Le test en demi-cellule sert à évaluer les activités électrochimiques des électrocatalyseurs tels qu'ils ont été synthétisés. À la Figure 4.6, il est possible d'observer la courbe de voltammétrie cyclique des échantillons testés dans l'acide perchlorique (0,1 M de  $\text{HClO}_4$ ) saturé en azote. Les pics caractéristiques d'oxydation et de réduction du platine sont bien visibles. La région de la courbe correspondant à l'adsorption/désorption d'hydrogène, située entre les potentiels de 0,05 à 0,4 V par rapport à RHE, est utilisée pour mesurer la surface électrochimiquement active (ECSA) des échantillons, une fois corrigée de la capacité de la double couche [138-142]. Chaque échantillon a fait l'objet d'une mesure de sa surface électrochimiquement active, donnant les résultats suivants :  $159,1 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Pt}/\text{KB}_{70}\text{-LigC}_{30}$ ) >  $156,6 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Pt}/\text{KB}_{50}\text{-LigC}_{50}$ ) >  $134,3 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\text{Pt}/\text{KB}$ ) >  $79,8 \text{ m}^2/\text{g}$  (TKK). Nous avons observé que l'échantillon  $\text{Pt}/\text{KB}_{70}\text{-LigC}_{30}$  avait une surface électrochimiquement active augmentée et affichait la plus grande activité catalytique de tous les autres échantillons. Le Tableau 4.1 résume la proportion du platine contenue dans chaque échantillon, exprimée en pourcentage du poids total.



**Figure 4.6** Courbes de voltammétrie cyclique des échantillons  $\text{Pt}/\text{KB}_{50}\text{-LigC}_{50}$ ,  $\text{Pt}/\text{KB}_{70}\text{-LigC}_{30}$ ,  $\text{Pt}/\text{KB}$  et TKK.

Le tracé de voltammétrie à balayage linéaire, présenté à la Figure 4.7, a été réalisé dans une solution d'acide perchlorique saturée en oxygène (0,1 M de  $\text{HClO}_4$ ). Le balayage s'est déroulé positivement, allant de la zone de transfert de masse (à gauche) à la région cinétique (à droite), avec une vitesse de 20 mV/s. La rotation de l'électrode de travail a été fixée à 1600 RPM. Toutes les courbes de voltammétrie à balayage linéaire ont été ajustées pour corriger la résistance entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (compensation  $iR$ ) et pour minimiser l'impact de la capacité double couche en soustrayant le courant mesuré dans l'électrolyte purgé à l'oxygène du courant mesuré dans l'électrolyte purgé à l'azote. L'activité des échantillons destinés à être utilisés comme catalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène est étudiée en termes d'activité massique ( $\text{A/mg}_{\text{Pt}}$ ) et d'activité spécifique ( $\text{mA/cm}_{\text{Pt}}^2$ ). Ces indicateurs sont généralement calculés en collectant des valeurs de courant à 0,90 V vs. RHE dans une électrode de travail rotative à 1600 RPM. Parmi les échantillons, le catalyseur  $\text{Pt}/\text{KB}_{70}\text{-LigC}_{30}$  a montré une activité massique élevée de 0,374  $\text{A/mg}_{\text{Pt}}$  et une activité spécifique de 0,235  $\text{mA/cm}_{\text{Pt}}^2$ , calculés par rapport à la quantité de platine chargé sur le support de carbone (Tableau 4.1). L'activité massique est obtenue en calculant d'abord le courant cinétique corrigé ( $I_k$ ) et en le normalisant par la masse du platine (généralement en mg) sur le substrat de carbone. L'activité spécifique est estimée par le courant cinétique corrigé ( $I_k$ ) normalisée par la surface électrochimiquement active. Le courant limité ( $I_{\text{lim}}$ ) mesuré à 0,4 V vs. RHE et le courant apparent ( $I$ ) mesuré à 0,9 V vs. RHE dans les courbes de balayage cyclique sont utilisés pour obtenir le courant cinétique ( $I_k$ ).



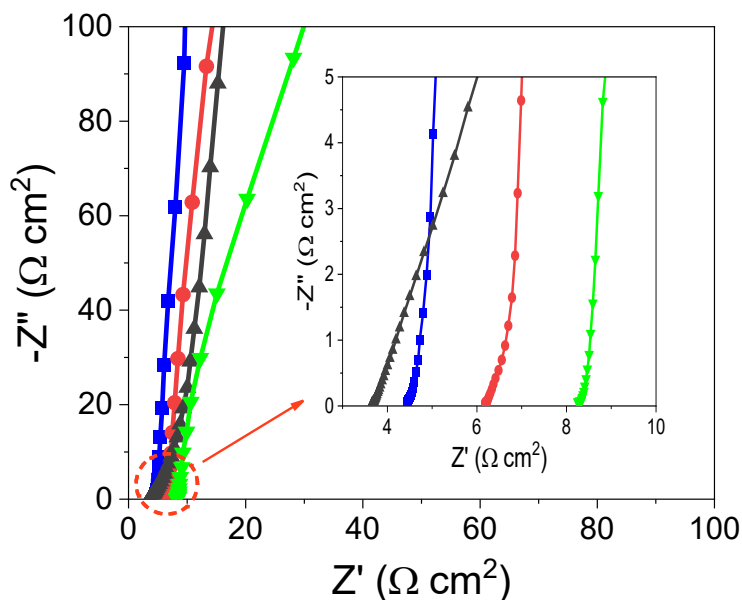
**Figure 4.7** Courbes de voltammétrie à balayage cyclique des échantillons Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub>, Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub>, Pt/KB, et TKK.

**Tableau 4.1** Résumé de la surface électrochimiquement active, de l'activité massique et de l'activité spécifique des catalyseurs pour l'ORR. Ces indicateurs ont été calculés à 0,90 V par rapport à RHE à une vitesse de balayage de 20 mV/s et une vitesse de rotation de l'électrode de travail de 1600 RPM.

Catalysts	Percentage de masse du Pt %	Chargement du Pt ( $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ )	ECSA ( $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ )	Activité spécifique ( $\text{mA}/\text{cm}_{\text{Pt}}^2$ )	Activité massique ( $\text{A}/\text{mg}_{\text{Pt}}$ )
Pt/KB <sub>70</sub> -LigC <sub>30</sub>	26	15.7	$159.1 \pm 0.4$	$0.235 \pm 0.002$	$0.374 \pm 0.003$
Pt/KB <sub>50</sub> -LigC <sub>50</sub>	20	12.1	$156.6 \pm 0.7$	$0.225 \pm 0.004$	$0.367 \pm 0.004$
Pt/KB	31	18.7	$134.3 \pm 0.3$	$0.198 \pm 0.002$	$0.266 \pm 0.002$
TKK	47.1	28.5	$79.8 \pm 0.07$	$0.163 \pm 0.003$	$0.130 \pm 0.004$

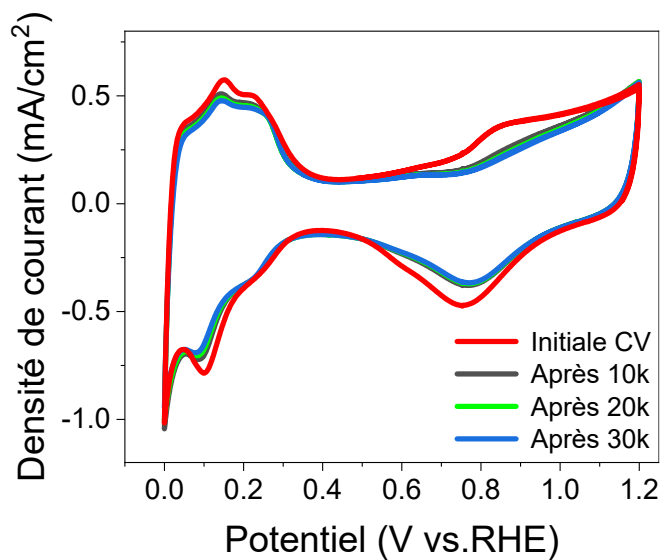
Le diagramme de Nyquist (Figure 4.8) issue de la spectroscopie d'impédance électrochimique à un potentiel de 0,4 V par rapport à RHE, montre la résistance au

transfert de charges des catalyseurs. Comme nous pouvons le voir sur le tracé de Nyquist, après l'ajout du carbone du type LigC dans le KB, la résistance est augmentée de 6,2 à 8,2  $\Omega \text{ cm}^2$  pour Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> à Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub> respectivement. La résistance la plus faible de 3,8  $\Omega \text{ cm}^2$  est mesurée pour le catalyseur commercial TKK.

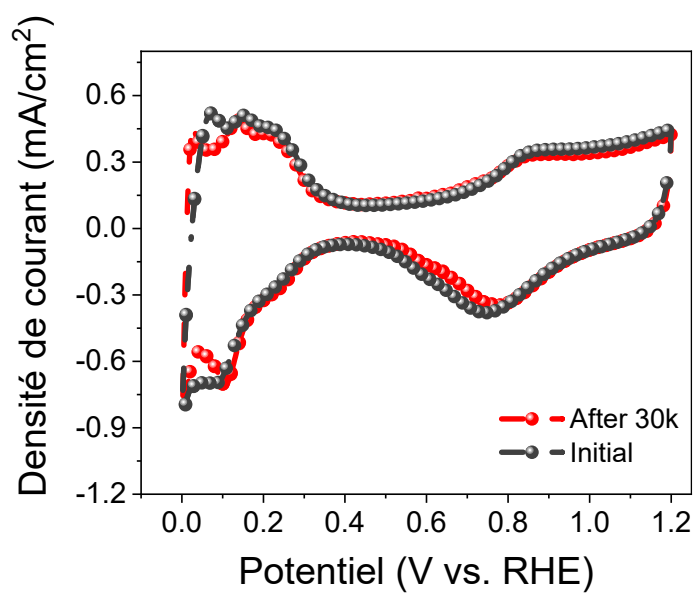


**Figure 4.8** Diagramme de Nyquist des échantillons Pt/KB<sub>50</sub>-LigC<sub>50</sub> (rouge), Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> (vert), Pt/KB (bleu) et TKK (noir).

La durabilité des catalyseurs est une caractéristique importante pour l'application pratique. Les échantillons Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> et TKK ont été soumis à un test de durabilité accélérée (ADT) avec potentiel de cyclage compris entre 0,5 et 0,95 V par rapport à RHE à une vitesse de balayage de 100 mV/s sous purge continue d'azote (Figure 4.9). La comparaison des courbes de voltammétrie cyclique avant et après 30 000 cycles pour l'échantillon Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> montre une atténuation de l'ECSA d'environ 6 %. Alors que le catalyseur commercial TKK a montré une dégradation de l'ECSA d'environ 9 % (Figure 4.10). Ce résultat montre que l'échantillon Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> est un catalyseur très stable pour l'application comme catalyseur pour l'ORR.



**Figure 4.9** Courbes de voltammétrie cyclique de l'échantillon Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> avant et après 30 000 cycles.

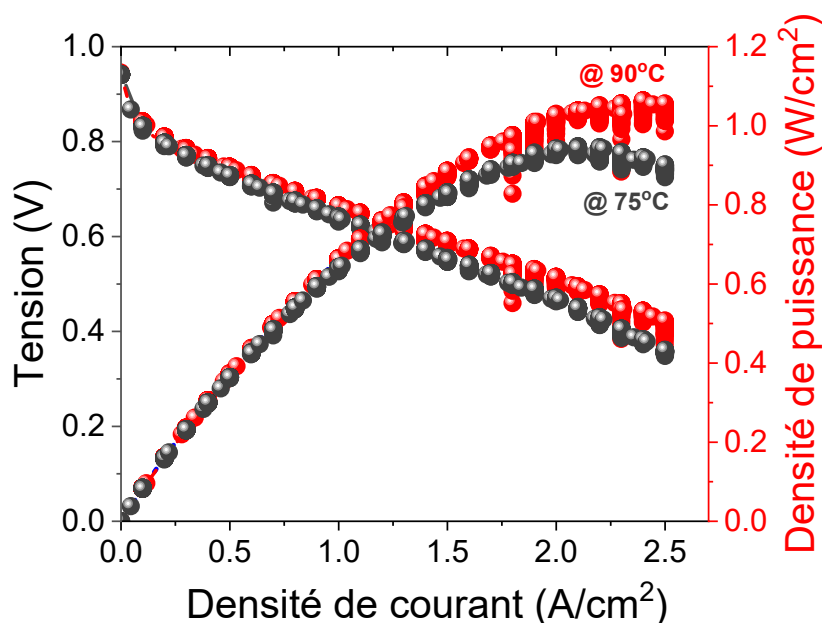


**Figure 4.10** Courbes de voltammétrie cyclique de l'échantillon TKK avant et après 30 000 cycles.

#### 4.4 Performances des PEMFCs

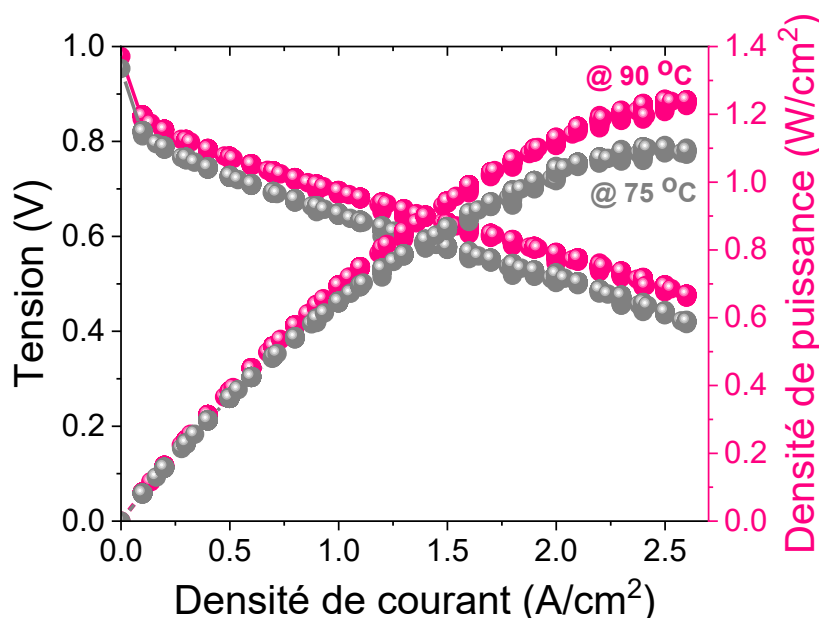
Les catalyseurs synthétisés au laboratoire et le catalyseur commercial TKK (47,1 % en poids de platine) ont été brièvement évalués dans l'anode et dans la cathode du MEA sous les conditions H<sub>2</sub>-air, et les résultats sont démontrés à la Figure 4.11. Des courbes de polarisation I-V comparatives ont été tracées sous un débit de 1,2 et 2 nlpm pour l'anode et la cathode respectivement, en maintenant une pression de 150 kPag et une humidité relative de 100 %.

La densité de puissance est utilisée généralement pour évaluer les performances du MEA de la pile à combustible. La densité de puissance est le résultat de la densité de courant et de la tension générées ( $P_{MEA} = V_{Cell} I_{Cell}$ ). Les résultats expérimentaux montrent que la densité de puissance augmente avec l'augmentation de la densité de courant pour le catalyseur Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> et atteint une densité de puissance maximale de pointe d'environ 1,08 W/cm<sup>2</sup> à 90 °C par rapport à celle de la courbe prise à 75 °C (0,97 W/cm<sup>2</sup>) dans les mêmes conditions H<sub>2</sub>/air.



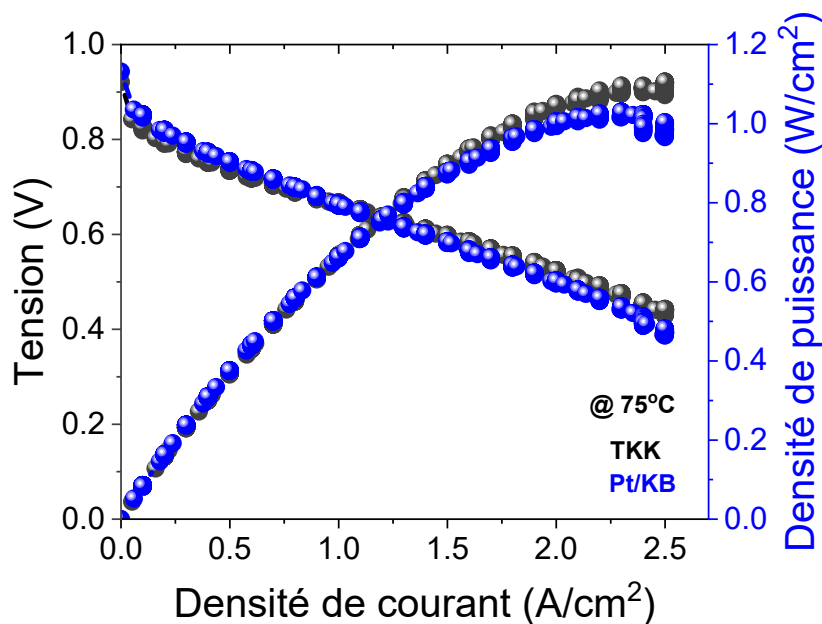
**Figure 4.11** Courbes de polarisation I-V de l'échantillon Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> à deux températures différentes.

Les performances d'essai d'une pile à combustible avec le catalyseur standard TKK (47,1 % en poids de platine) ont également été mesurées dans les mêmes conditions (Figure 4.12). Elles ont montré une densité de puissance plus élevée de  $1,25 \text{ W/cm}^2$  à  $90^\circ\text{C}$  et de  $1,1 \text{ W/cm}^2$  à  $75^\circ\text{C}$ . La valeur de densité de puissance obtenue pour TKK ( $1,25 \text{ W/cm}^2$ ) est légèrement supérieure à celle obtenue pour Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> ( $1,08 \text{ W/cm}^2$ ).



**Figure 4.12** Courbe de polarisation I-V du TKK standard (poids 47,1 %) à deux températures différentes.

Nous avons comparé les résultats du catalyseur standard TKK (47,1 % en poids de platine) à ceux du Pt/KB, testés sous les mêmes conditions (Figure 4.13). La densité de puissance plus élevée de  $1,1 \text{ W/cm}^2$  à  $75^\circ\text{C}$  est obtenue pour le TKK et de  $1,0 \text{ W/cm}^2$  pour le Pt/KB. En résumé, les résultats démontrent que les catalyseurs Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> et Pt/KB, tels qu'ils ont été synthétisés, sont aussi efficaces que le catalyseur commercial TKK en ce qui concerne les performances de la pile à combustible.



**Figure 4.13** Courbes de polarisation I-V du TTK standard (47,1 % en poids de Pt) et Pt/KB (31 % en poids de Pt) à deux températures distinctes.

#### 4.5 Conclusion

Cette étude a démontré que le carbone dérivé de la lignine (LigC) peut être utilisé comme support pour la synthèse de l'électrocatalyseur à base de nanoparticules de Pt. Les échantillons de LigC peuvent être mélangés à autres types de carbone donnant des propriétés électrocatalytiques différentes. Les catalyseurs développés ont été optimisés en fonction de la combinaison spécifique de chaque composant Pt/KB-LigC.

Le catalyseur Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> avec la surface électrochimiquement active plus élevée de  $159,1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ , une activité massique de  $1,55 \text{ A/mg}_{\text{Pt}}$  et une activité spécifique de  $0,974 \text{ mA/cm}_{\text{Pt}}^2$ , s'est révélé plus efficace que le catalyseur commercial TTK (47,1% en poids de platine) et le Pt/KB dans l'évaluation en système RDE. L'utilisation du catalyseur Pt/KB<sub>70</sub>-LigC<sub>30</sub> dans une pile à combustible  $\text{H}_2$ /air simple a révélé des performances très prometteuses : une densité de puissance d'environ  $1,08 \text{ W/cm}^2$  à  $90^\circ\text{C}$  et  $0,97 \text{ W/cm}^2$  à  $75^\circ\text{C}$ .

La performance supérieure du catalyseur est observée dans les mesures RDE par rapport au test dans le MEA, ce qui peut être dû à plusieurs facteurs [145].

1) Dans les mesures RDE, le catalyseur est dans le film mince déposé sur l'électrode de travail, qui est exposé à l'électrolyte uniformément dans un environnement contrôlé, ce qui n'est pas le cas du MEA où le catalyseur a une épaisseur de plusieurs micromètres et a un environnement complexe et moins contrôlé.

2) Dans le RDE, la rotation de l'électrode de travail assure un transport de masse efficace des réactifs et l'élimination des produits de la surface du catalyseur, tandis que dans le MEA, les réactifs sont diffusés à travers le réactif gazeux sous pression via plusieurs couches, ce qui limite le transport de masse, en particulier à haute densité de courant.

3) Dans le RDE, le catalyseur entre directement en contact avec le substrat de carbone vitreux, ce qui entraîne une meilleure conductivité électronique et ionique. En revanche, dans le MEA, la couche de catalyseur soutenue par la couche de diffusion de gaz peut présenter un contact inégal et insuffisant, ce qui peut engendrer une résistance accrue et une efficacité réduite.

Dans l'ensemble, le catalyseur à base de nanoparticules de platine synthétisées sur un support en carbone dérivé de la lignine s'est avéré assez efficace. Il a présenté des performances raisonnablement bonnes, tant en RDE qu'en MEA, donc étant apte à une utilisation pratique dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC).

## Chapitre 5 – Synthèse d'électrodes en carbone dérivé de la lignine pour supercondensateur (Phase 2)

Ce travail de recherche en tant que Phase 2 comprend les travaux publiés par Mohammad Khalid, B. S. De, A. Singh, S. P. Thota, S. Shahgaldi, intitulé en anglais “*Dual Action of Lignin : Electrode and Electrolyte for Sustainable Supercapacitor Application*” ACS Applied Energy Materials 2023 6 (15) 7857-7864. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00689>

Réimprimé avec l'autorisation de ACS “Applied Energy Materials” (Appendix E).

### 5.1 Résumé

Du point de vue de la durabilité et de l'économie, la lignine est un biopolymère prometteur qui peut servir de source d'électrode et d'électrolyte dans le domaine des énergies renouvelables. Dans cette étude, une électrode constituée de carbone microporeux a été fabriquée à partir de la lignine kraft par broyage à billes, suivi d'une carbonisation sous vide. Le temps de broyage de la lignine kraft a un effet significatif dans le développement de carbone de grande surface ( $606 \text{ m}^2/\text{g}$ ) sans nécessiter de processus d'activation. De plus, la carbonisation sous vide minimise également la teneur en oxygène, qui atteint approximativement 1%. Le carbone microporeux (dénommé KL-8), produit à partir de lignine kraft en optimisant le temps de broyage de 8 h, a été utilisé dans un supercondensateur symétrique. L'échantillon KL-8 a démontré une capacité spécifique de  $117,9 \text{ F/g}$  à une densité de courant de  $0,5 \text{ A/g}$  lors du test dans l'électrolyte d'hydroxyde de potassium (6 M de KOH) contenant de la lignine (notée Lig/6 M KOH). Cette valeur est supérieure à la capacité spécifique ( $88 \text{ F/g}$ ) obtenue en utilisant l'électrolyte d'hydroxyde de potassium pur (6 M de KOH) sans lignine. L'amélioration de la capacité du supercondensateur symétrique dans l'électrolyte Lig/6 M KOH est attribuable au transport électronique entre l'électrode de carbone et l'interface électrolytique grâce aux groupes oxygénés de la lignine dissous dans l'électrolyte. Le supercondensateur symétrique montre des performances ultra-stables allant jusqu'à 75 000 cycles de charge

et décharge répétitifs à 5 A/g avec une rétention de capacité de 98,2%. De plus, une membrane d'électrolyte en gel, dérivée de la lignine, a été produite et intégrée à un supercondensateur en état solide. Cette dernière se distingue par ses propriétés électrochimiques supérieures par rapport aux électrolytes en gel avancés à base d'alcool polyvinylique /KOH. Ainsi, développer des électrodes actives et des électrolytes à partir d'une source durable de lignine pour les appliquer dans les supercondensateurs représente une stratégie importante pour remplacer des additifs toxiques, en plus de valoriser la lignine.

*Mots-clés : Électrode de lignine, électrolyte de lignine, gel de lignine, supercondensateur symétrique, capacité*

## 5.2 Introduction

L'exploitation massive des combustibles fossiles a entraîné de graves problèmes environnementaux, ce qui constitue sans doute le plus grand défi auquel l'humanité fait face. L'une des méthodes de lutte contre les changements climatiques consiste à réduire la dépendance à l'égard des combustibles fossiles et à se diriger vers des sources d'énergie renouvelables comme les batteries, les supercondensateurs, les électrolyseurs et les piles à combustible, qui sont considérées comme des technologies clés dans la transition énergétique en cours [146, 147]. Parmi eux, les supercondensateurs ont été reconnus comme l'une des technologies les plus efficaces pour les futurs systèmes d'alimentation d'énergie [148-150]. Grâce à leurs capacités de chargement et de déchargement rapides, leur forte densité de puissance, leur durée de vie cyclique exceptionnelle et leur sécurité accrue, les supercondensateurs sont des dispositifs hautement performants.

La biomasse lignocellulosique, notamment la lignine, offre une base écologique extrêmement efficace pour la fabrication de matériaux d'électrodes actives grâce à sa teneur élevée en carbone (plus de 60% de son poids) [151, 152]. La lignine est un biopolymère aromatique hautement réticulé d'origine végétale composé d'une unité structurale de phénylpropane avec trois éléments phénylpropanoïdes constitutifs : l'alcool sinapylique, l'alcool paracoumarylique et l'alcool coniférylique [153]. La lignine est une

ressource abordable, durable et économiquement viable. Son utilisation dans des applications énergétiques peut contribuer à résoudre les problèmes environnementaux liés aux industries du papier et de la pâte à papier. En raison de ses avantages, la lignine a été l'objet de recherches approfondies pour la fabrication de matériaux fonctionnels en carbone, notamment comme substrats pour les dépôts de catalyseurs et de composés aromatiques à forte valeur ajoutée. Elle constitue une alternative prometteuse aux matériaux carbonés dérivés du pétrole [154-157].

La présence de groupes fonctionnels actifs abondants sur la lignine tels que les groupes méthoxyle, hydroxyle, carbonyle et carboxyle permet le transfert de charge via la chimie redox de la quinone/hydroquinone, améliorant ainsi les performances des supercondensateurs [158, 159]. Toutefois, en raison de la nature non conductrice de la lignine, il faut la combiner avec d'autres substrats en carbone ou des polymères conducteurs. Par exemple, une nouvelle électrode est préparée en confinant la lignine avec des feuilles d'oxyde de graphène réduites. Celles-ci ont montré une activité admirable en raison de la combinaison synergique du transfert de charge réversible rapide des groupes fonctionnels de la lignine et des feuilles de graphène conductrices d'électrons. Cette électrode a démontré une stabilité remarquable, conservant une capacité d'environ 96 % après 3 000 cycles [160]. Un nanocomposite par interpénétration de polyaniline dans un réseau de lignine (PANI/lignine) a été rapporté avec une capacité spécifique élevée de 1 200 F/g à 1 A/g. Cette capacité est attribuable à la vitesse rapide de la cinétique d'insertion et de désinsertion de  $H^+$ , contrairement au dopage et au dé-dopage lents de  $SO_4^{2-}$  [161]. Un matériau d'anode a été préparé en déposant des nanoparticules de  $NiWO_4$  avec de la lignine alcaline sur un substrat d'aluminium pour une application dans un supercondensateur [162]. Dans une autre étude, l'incorporation de lignosulfonate dans les électrolytes a également contribué à accroître les performances globales des supercondensateurs jusqu'à 33 % [163]. Ces apports sont essentiels au développement de matériaux composites à base de lignine pour les supercondensateurs. Toutefois, selon nos recherches, l'utilisation directe de la lignine en tant qu'électrolyte supporteur est relativement peu étudiée.

Notre étude propose une méthode simple et directe de broyage à boulets, suivi d'une carbonisation sous vide, pour produire des matériaux carbonés à partir de lignine kraft sans étape d'activation préalable. Le broyage optimal de 8 heures de la lignine kraft a effectivement entraîné la formation de carbone microporeux présentant une surface Brunauer-Emmett-Teller (BET) maximale de  $606 \text{ m}^2/\text{g}$  et un volume poreux total de  $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ainsi qu'une faible teneur en oxygène ( $\sim 1\%$ ). L'électrode en carbone, telle que synthétisée, a été testée dans un supercondensateur symétrique. Ce matériau récemment développé a démontré des améliorations significatives de ses performances électrochimiques dans un électrolyte (KOH à 6 M) contenant de la lignine par rapport à un électrolyte pur (KOH à 6 M), et il a également démontré une excellente stabilité à long terme. Les réactions de métathèse qui ont lieu entre la surface de l'électrode en carbone et les espèces redox de la lignine lors de la réaction électrochimique sont attribuées à l'amélioration des performances des supercondensateurs. De plus, l'électrolyte en gel dérivé de la lignine surpasse l'électrolyte PVA/gel traditionnel lorsqu'il est utilisé dans un supercondensateur à l'état solide. Ainsi, cette étude constitue une référence importante pour l'application de la lignine comme électrode et électrolyte dans les supercondensateurs.

### 5.3 Détails expérimentaux

*Matériaux.* Les matériaux utilisés dans cette étude sont la lignine kraft, l'hydroxyde de potassium (KOH, 85 %) et l'alcool polyvinylique (PVA), tous achetés auprès de Sigma Aldrich (Canada). Le feutre graphite a été obtenu auprès du Fuel Cell Store.

*Préparation de l'électrode et de l'électrolyte.* L'électrode en carbone a été préparée en dissolvant 3 g de lignine kraft dans une solution aqueuse de 15 ml de KOH (à 0,5 M). Cette solution a été versée dans un bol de broyeur à boulets en acier inoxydable durci (200 ml) et placée dans un équipement de broyage à boulets Fritsch 400 avec des billes en acier inoxydable (5,32 mm de diamètre) pour le broyage mécanique. Les billes de broyage pesaient au total 200 grammes. Le broyeur à boulets a été programmé pour 4, 8 et 12 heures sous rotation inversée répétitive avec une vitesse de laminage de 400 RPM pour écraser la lignine par des collisions entre le bol en acier inoxydable et les billes. Une pause

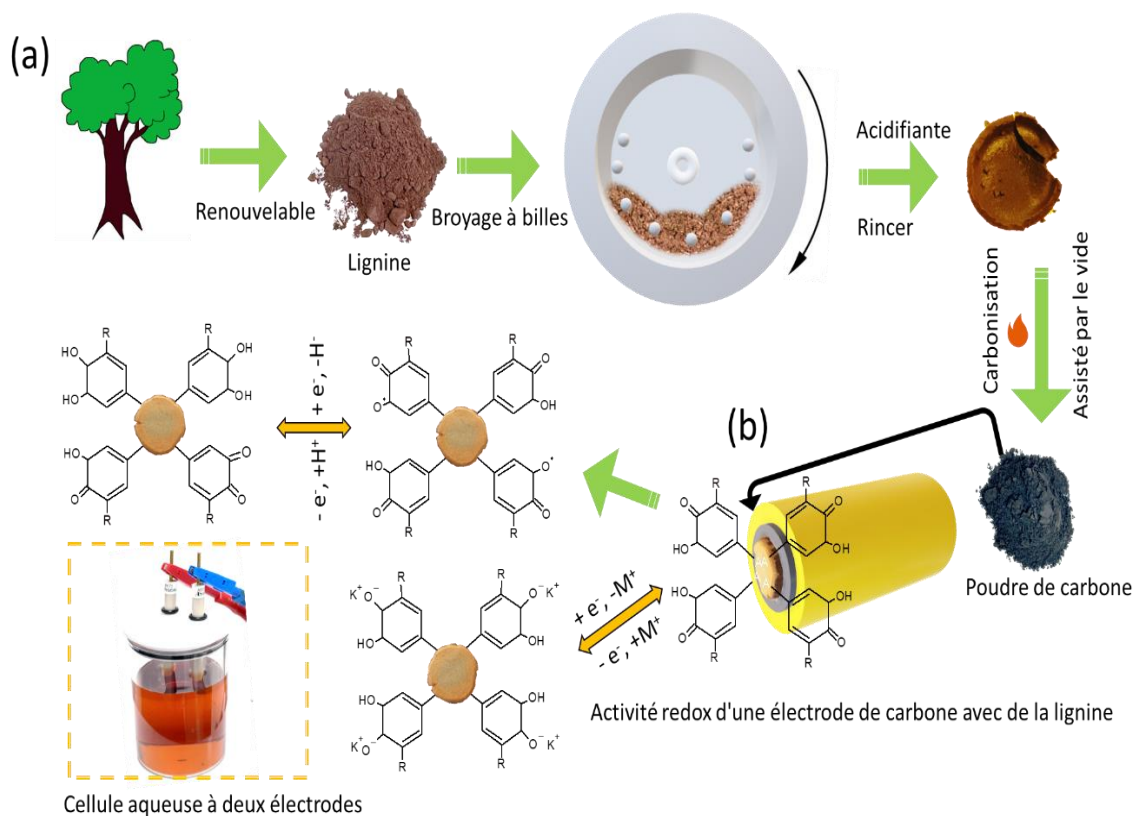
de 10 minutes a été définie toutes les heures pour améliorer l'homogénéité du traitement de broyage. Le mélange finement broyé a été retiré du bol et dispersé dans 1 litre d'eau désionisée, puis acidifié à l'aide de 50 ml de solution aqueuse d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) à 1 M. Le gel filtré a été séché dans des conditions ambiantes et broyé en une poudre fine. La poudre obtenue a été placée dans une nacelle en alumine et placée dans un four tubulaire horizontal programmable (STF 1200, Across International) équipé d'un tube en quartz d'un diamètre intérieur de 50 mm pour carboniser sous vide ( $\sim -1$  bar) pendant 2 h à 1100 °C. La température est augmentée à une vitesse de rampe de 5 °C/min. Une fois le processus de carbonisation terminé, le four tubulaire est laissé refroidir naturellement. Finalement, une poudre noire de carbone est collectée et purifiée par une solution d'acide chlorhydrique à 1 M, puis rincée à l'eau désionisée jusqu'à ce que son pH atteigne 7. Les échantillons de carbone préparés ont été nommés KL-4, KL-8 et KL-12 en fonction des temps de broyage de la lignine kraft, soit 4, 8 et 12 heures. L'électrolyte à base de lignine a été préparé en mélangeant 0,1 g de lignine dans 100 ml d'une solution de KOH à 6 M. L'électrolyte en gel de polyvinyle/KOH (PVA/KOH) a été préparé en dissolvant 2 g d'alcool polyvinylique (PVA) et 4 g de KOH dans 20 ml d'eau distillée à 80 °C et en laissant la solution reposer jusqu'à ce qu'elle devienne claire. De même, pour la préparation de l'électrolyte en gel Lig/PVA/KOH, 2 g de PVA ont d'abord été dissous dans 20 ml d'eau distillée à 80 °C, puis le mélange de lignine (5 mg) et de KOH (4 g) dans 10 ml d'eau distillée a été ajouté lentement à la solution de PVA sous agitation continue pour un mélange homogène des précurseurs. Finalement, l'électrolyte sous forme de gel a été coulé entre deux feutres en graphite, sur lesquels le matériau actif KL-8 a été appliqué sur une surface de 1 cm<sup>2</sup>, permettant ainsi de créer une structure solide.

*Caractérisation.* La morphologie des échantillons a été étudiée au microscope électronique à balayage (MEB, Hitachi SU1510 VP) et au microscope électronique haute résolution (MET-HR, Talos 200X) fonctionnant à 200 kV. L'analyse DRX a été réalisée sur  $2\theta$ , allant de 10° à 90° avec une source de rayonnement Cu Ka ( $\lambda = 1,54$  nm). Les données expérimentales de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été collectées par le spectromètre PHI-5300, ESCA (PerkinElmer) avec un faisceau de rayons X (Al-Ka). Les échantillons préparés ont été soumis à une analyse de surface spécifique et de porosité

par un analyseur de surface Micrometrics Gemini VII Series. Les propriétés électrochimiques ont été évaluées par voltammétrie cyclique (CV), charge-décharge galvanostatique (GCD) et spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS) en utilisant le potentiostat Biologic SP150. Une électrode en carbone vitreux, un fil de platine et une électrode du type Hg/HgO (remplis de KOH à 1 M) ont été utilisés comme électrodes de travail, contre-électrode et électrode de référence, respectivement, dans une configuration à trois électrodes. Un supercondensateur symétrique a été fabriqué en utilisant deux électrodes en carbone vitreux identiques sur lesquelles le carbone synthétique a été déposé. Chaque électrode contenait une charge de matériau d'environ 40 µg sans utiliser d'additif conducteur. Le carbone tel que synthétisé a été déposé sur les deux électrodes en carbone vitreux et laissé sécher. Les électrodes ont été immergées dans un électrolyte (KOH à 6 M) pendant 24 h avant le test électrochimique. La capacité spécifique ( $C_s$ , F/g) a été calculée par l'équation :  $C_s = (2 \times I \times t) / (m \times \Delta V)$ , où  $I$ ,  $t$ ,  $m$  et  $\Delta V$  sont respectivement le courant (A), le temps de décharge (s), la masse totale des électrodes de travail et la différence de tension. La densité énergétique ( $E$ , Wh/kg) et la densité de puissance ( $P$ , W/kg) ont été mesurées en suivant les équations :  $E = C_s \Delta V^2 / 8 \times 3,6$  et  $P = E \times 3600/t$ , respectivement.

#### 5.4 Résultats et discussion

*Synthèse et caractérisation physico-chimique des carbones dérivés de la lignine.* La préparation des matériaux d'électrodes en carbone à partir de lignine est illustrée à la Figure 5.1. Elle commence par la fragmentation physique des particules de lignine à l'aide d'un broyeur en présence d'une solution légèrement alcaline. L'énergie cinétique des collisions entre les billes et les bols en acier inoxydable écrase le précurseur de la lignine, qui se transforme ensuite en un type de sirop caramel constitué de petits segments. Ce dernier devient un hydrogel à l'étape d'acidification. La pyrolyse thermique sous vide a permis d'éliminer les gaz volatils tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), ainsi que des composants inorganiques naturellement présents dans la lignine [164, 165]. Ce processus de volatilisation a engendré des espaces poreux dans le matériau issu de la carbonisation.



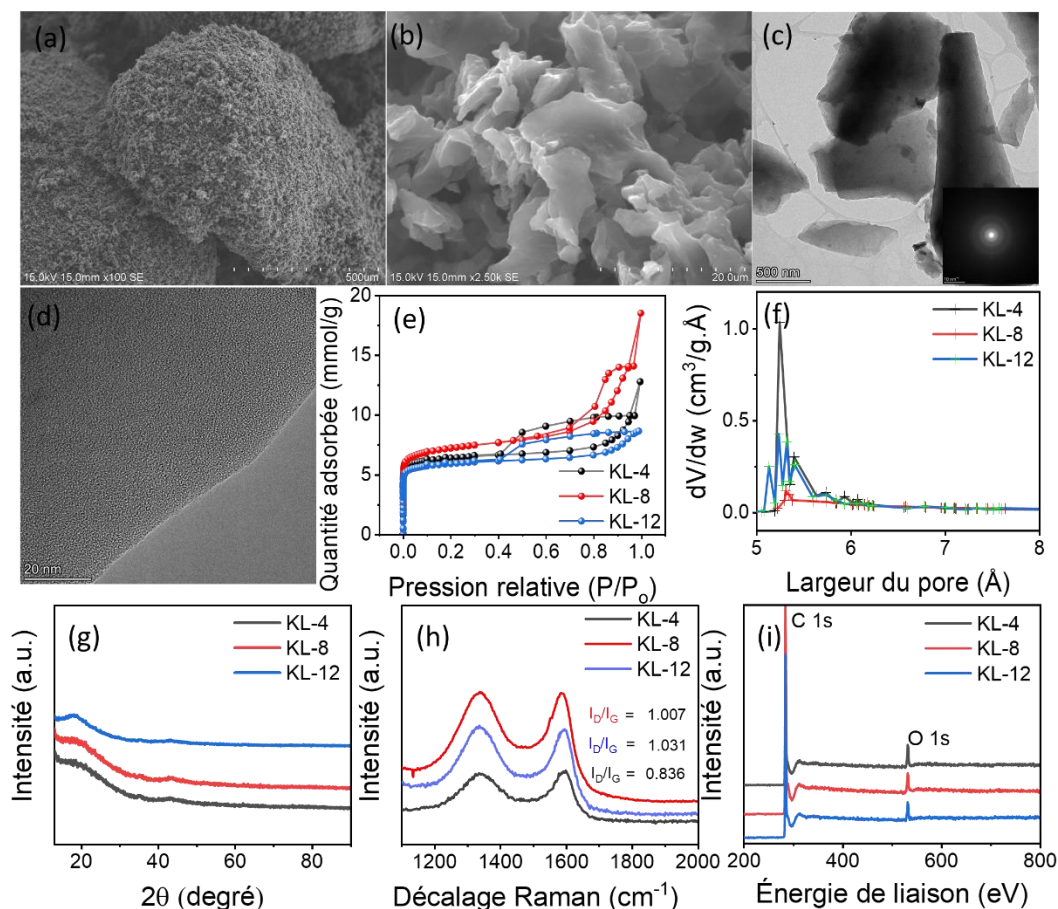
**Figure 5.1** (a) Représentation schématique de la préparation du carbone dérivé de la lignine. (b) Réaction de métathèse proposée entre une électrode de carbone et des espèces solubles de lignine dans une solution de KOH et une photographie numérique d'une cellule aqueuse à deux électrodes avec de la lignine contenant une solution de KOH à 6 M.

Les Figures 5.2 a, b montrent des images de microscopie électronique à balayage du KL-8 prises à différents niveaux de grossissement, révélant sa structure en forme de flocons. Une morphologie similaire peut également être observée pour les échantillons KL-4 et KL-12 (Figure S1, annexe A). Selon les mesures de spectroscopie dispersive en énergie (EDS), les pourcentages atomiques des éléments carbone et oxygène représentent respectivement 97,7 % et 1,1 %, avec des traces de soufre (0,8%) et de fer (0,4%). Le soufre provient de la lignine elle-même et le fer provient du broyage à billes d'acier inoxydable (Figure S2, annexe A). Ce résultat suggère que la carbonisation assistée par vide décompose efficacement les groupes fonctionnels oxygénés de la lignine, ce qui est essentiel pour obtenir de bons matériaux en carbone conducteurs. À la Figure 5.2 c,

l'image obtenue par microscopie à transmission haute résolution (TEM-HR) du carbone préparé montre sa nature amorphe. Cette conclusion a été corroborée par des analyses SAED, qui ont révélé des anneaux diffus dans le motif, comme le montre l'encadré de la Figure 5.2 c. Dans l'images de microscopie électronique à transmission haute résolution (MET-HR) à fort grossissement (Figure 5.2 d) de l'échantillon KL-8, les nombreux pores de taille nanométrique peuvent être observés à la surface du carbone. Ces pores sont bénéfiques pour le transport des ions et agissent comme des sites de stockage de charge efficaces [166].

La surface et la porosité des échantillons ont été étudiées à l'aide d'une analyse d'adsorption-désorption isotherme d'azote (Figure 5.2 e). La forte augmentation de la courbe d'adsorption de  $N_2$  à une pression relative  $< 0,1 P/P_0$  indique une forte adsorption d'azote, ce qui suggère la présence de micropores dans les échantillons, ce qui concorde avec l'analyse MET [167]. Les isothermes d'adsorption et de désorption de  $N_2$  des KL-4, KL-8 et KL-12 ont montré la caractéristique du type IV. Comparé aux échantillons KL-4 et KL-12, le KL-8 a montré une boucle d'hystérésis bien décalée vers la droite entre  $0,6 < P/P_0 < 0,95$ , ce qui pourrait être dû à la présence de certains mésopores. La surface spécifique calculée à partir de la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) pour KL-4, KL-8 et KL-12 était de 550, 606 et 509  $m^2/g$  et les valeurs de volume poreux total de 0,24, 0,44 et 0,11  $cm^3/g$ , respectivement, calculées par la méthode Barrette-Joyner-Halenda (BJH). Le KL-8 présente une surface de 606  $m^2/g$  avec un volume de pores élevé de 0,44  $cm^3/g$ . Les courbes de distribution de la taille des pores, comme le montre la Figure 5.2 f, montrent que les échantillons KL-4, KL-8 et KL-12 ont principalement des micropores de taille inférieure à 1 nm [168]. Ce résultat suggère que le temps de broyage de 8 heures est approprié pour créer du carbone à grande surface avec une distribution de taille de micropores appropriée. Alors que des temps de broyage de 4 heures et 12 heures ont conduit à réduire la surface spécifique et le volume des pores des carbones. Une observation semblable a également été faite lorsque le noir de carbone était broyé en présence d'une solution d'ammoniaque [169]. La figure 5.2 g présente le diagramme de diffraction de rayon X (DRX) des échantillons. Les pics de diffraction près de  $20^\circ$  et  $43,5^\circ$  indiquent la nature amorphe du carbone. Une analyse Raman a été effectuée pour révéler

les caractéristiques fondamentales des matériaux en carbone préparés. Deux pics distincts à  $1340\text{ cm}^{-1}$  et  $1590\text{ cm}^{-1}$  représentent les bandes D et G (Figure 5.2 h). La hauteur de la bande D est supérieure à celle de la bande G pour tous les échantillons, ce qui témoigne de la nature amorphe des matériaux en carbone préparés. Le rapport des bandes D et G ( $I_D/I_G$ ) pour les échantillons KL-4, KL-8 et KL-12 a été calculé à 0,836, 1,007 et 1,031, ce qui indique que l'augmentation du temps de broyage augmente la structure désordonnée du carbone amorphe [170]. L'état chimique de la surface de chaque échantillon a été étudié par XPS (Figure 5.2), qui montre que les échantillons préparés sont principalement composés d'éléments carbone et oxygène. Par exemple, l'échantillon KL-8 contient des pourcentages atomiques de carbone (93 %), oxygène (6 %), avec une petite quantité de soufre (0,7%) et Fer (0,3 %), corroborant les résultats de l'analyse EDS. Toutefois, la concentration en oxygène s'est révélée légèrement plus élevée dans l'analyse XPS, ce qui peut être attribuable à la présence d'oxygène ambiant pendant cette analyse. Cet oxygène ne contribue pas au matériau carboné lui-même. Le spectre C1s à haute résolution de KL-8 a été déconvolué avec quatre pics attribuables aux liaisons C-C/C=C (284,6 eV), C-OH/C-O-C (286,1 eV), C=O (287,6 eV) et O-C=O (288,7 eV) (Figure S3, Annexe A). Le fort signal  $\text{sp}^3\text{-C}$  à 284,6 eV correspond au carbone amorphe et aux défauts, ce qui confirme les résultats des analyses de MET-HR et de Raman.



**Figure 5.2** Propriétés physicochimiques des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (a, b) Images de MEB de KL-8. (c, d) Images de MET-HR de KL-8 avec encart d'un motif SAED. (e) Isothermes d'adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (f) Distribution de la taille des pores des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (g) Diagrammes de DRX des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (h) Spectres Raman des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12. (i) Spectres de XPS des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12.

*Évaluation des performances électrochimiques des carbones dérivés de la lignine dans un électrolyte contenant de la lignine.* Les activités électrochimiques des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12 tels que préparés ont d'abord été évaluées par les techniques de voltammétrie cyclique (CV) et de charge-décharge galvanostatique (GCD) dans une

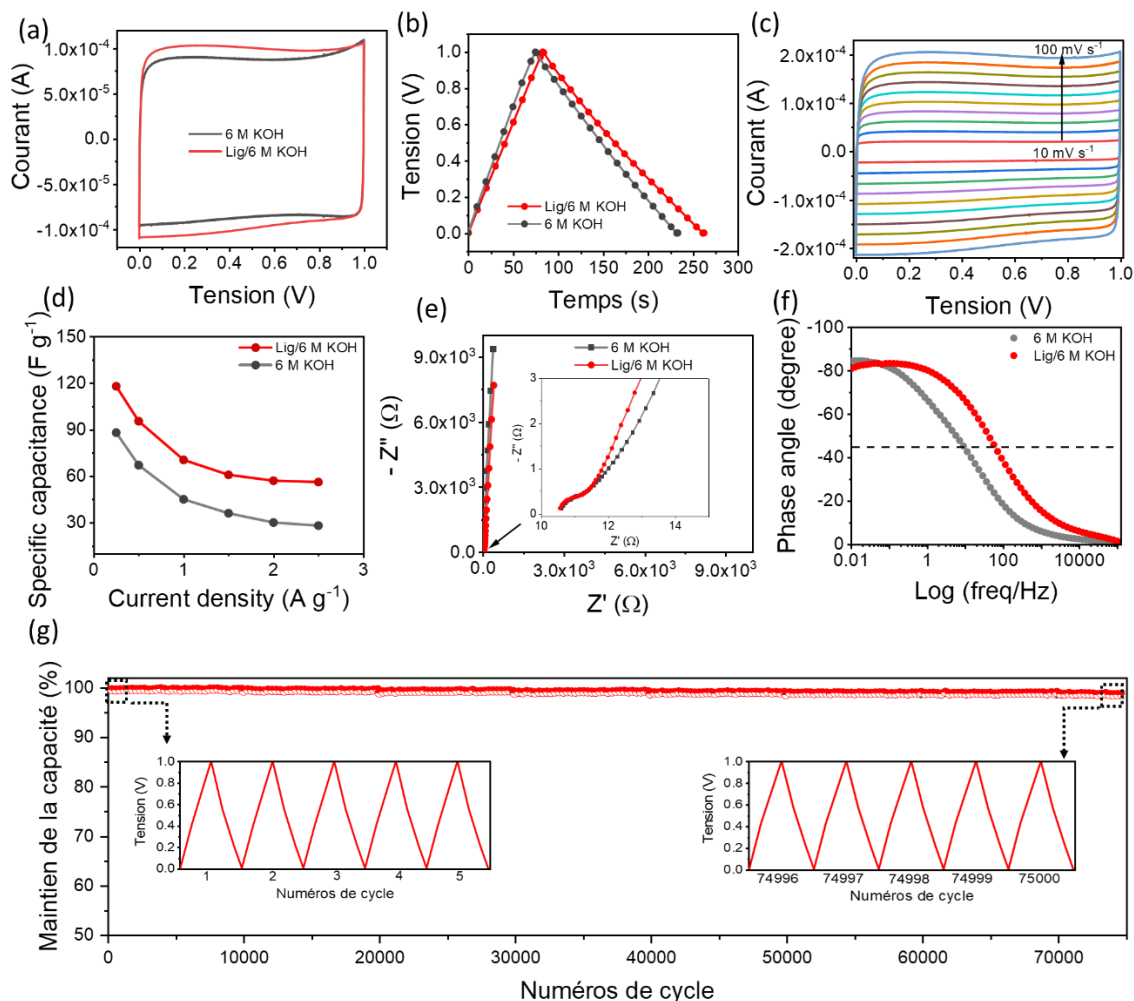
configuration de cellule classique à trois électrodes avec une solution de 6M de KOH. Nous avons observé une différence significative dans les tracés de CV et de GCD pour chaque échantillon. Les échantillons KL-4 et KL-12 ont montré une faible réponse en termes d'activité électrochimique, comme le montrent la faible amplitude du courant et la forme rétrécie des courbes CV. En revanche, l'échantillon KL-8 a montré une courbe CV rectangulaire avec la plus grande zone d'intégration de courant et sa courbe GCD a affiché le temps de décharge le plus long. Les capacités spécifiques des KL-4, KL-8 et KL-12 ont été calculées à environ 8,1 F/g, 235,8 F/g et 14,3 F/g à 0,25 A/g, respectivement (Figure S4, Annexe A). Les performances élevées du KL-8 ont été attribuées à sa grande surface et à sa structure hautement microporeuse qui sont des paramètres clés pour fournir une zone exposée abondante pour l'adsorption/désorption des ions afin de garantir une meilleure performance électrochimique de l'électrode.

Considérant les activités électrochimiques du KL-8 évaluées dans une configuration de cellule à trois électrodes (CV et GCD) ; un supercondensateur symétrique à état solide a été fabriqué en utilisant l'échantillon KL-8 comme matériau pour les électrodes positives et négatives. Pour évaluer les performances électrochimiques, les tests ont été effectués à la fois dans un électrolyte (KOH à 6 M) contenant de la lignine (Lig/6M KOH) et dans un électrolyte pur (KOH à 6 M). La trace du CV enregistré dans l'électrolyte Lig/6M KOH a apparemment montré de meilleures performances électrochimiques en obtenant un courant de CV plus élevé et un temps de décharge plus long par rapport à l'électrolyte pur (KOH à 6 M), comme montre la Figure 5.3a, b. Les courbes de CV (Figure 5.3c) présentent une forme rectangulaire à différentes vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s, ce qui indique un comportement capacitif dominant avec un transport de charge rapide à l'interface de l'électrode et de l'électrolyte. Cette caractéristique a également été observée dans la mesure de GCD, qui a donné un profil linéaire et symétrique (Figure S5, Annexe A) à différentes densités de courant. La capacité spécifique la plus élevée du supercondensateur symétrique a été calculée 117,9 F/g par la courbe GCD à 0,25 A/g dans l'électrolyte Lig/6 M KOH par rapport à l'électrolyte pur (88 F/g) (Figure 5.3d), ce qui est comparable et même supérieur à certains supercondensateurs à base de lignine récemment rapportés (Tableau S1, Annexe A). L'excellente capacité de stockage énergétique du

supercondensateur symétrique à électrolyte Lig/6 M KOH démontre l'important rôle de la lignine comme électrolyte de soutien par rapport à l'électrolyte sans lignine. Dans le test en utilisant l'électrolyte Lig/6 M KOH, la capacité est restée à 47,5 % de sa valeur initiale lorsque la densité de courant est passée de 0,5 à 5 A/g. Tandis que dans l'électrolyte pur, la capacité n'a été conservée que jusqu'à 31,8 %. Il est raisonnable d'expliquer les performances électrochimiques améliorées du supercondensateur symétrique avec électrolyte Lig/6 M KOH grâce à la contribution de la pseudo-capacité qui émerge des appariements d'ions du porteur de charge  $K^+$  avec des atomes d'oxygène chargés négativement et aussi à cause des couples phénol-quinone électroactifs de la lignine. Ces couples sont générés par l'électro-oxydation des groupes hydroxyles et méthoxyles dans un environnement alcalin [171]. En raison de la solubilité élevée de la lignine dans une solution alcaline, les fonctionnalités quinone/hydroquinone peuvent interagir électrostatiquement avec la surface de l'électrode de carbone. Le mécanisme de stockage de charge par métathèse se produit par une conversion réversible de la structure phénol-quinone et par l'appariement d'ions avec  $K^+$ . Le potentiel de fonctionnement entraîne le transport de la charge (Figure 5.3b), ce qui entraîne une augmentation de la capacité totale [163, 172-174]. Cette contribution pseudo-capacitive est semblable à celle des matériaux à base d'oxyde de ruthénium et de MXènes, qui présentent un comportement capacitif et stockent la charge par un mécanisme redox rapide [175, 176].

La PEIS fournit des informations supplémentaires sur les caractéristiques capacitatives du supercondensateur symétrique. Les tracés de Nyquist du supercondensateur testé dans les solutions Lig/6 M KOH et 6 M de KOH (pur) ont montré les caractéristiques typiques d'un condensateur dans la région basse fréquence. Ces caractéristiques sont représentées par : une pente de courbe d'environ  $90^\circ$ , des taux de transfert d'électrons élevés, une faible résistance à la diffusion des ions et une conductivité électronique élevée. Un demi-cercle légèrement court obtenu lors du test d'impédance dans l'électrolyte Lig/6 M KOH dans la région des hautes fréquences correspond à un processus cinétique rapide, représentant une faible résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ). Cela met en évidence une meilleure accessibilité aux ions du supercondensateur avec l'utilisation de Lig/6 M KOH par rapport à KOH à 6 M (Figure 5.3e). Dans les tracés de Bode, comme le montre la Figure 5.3f, le

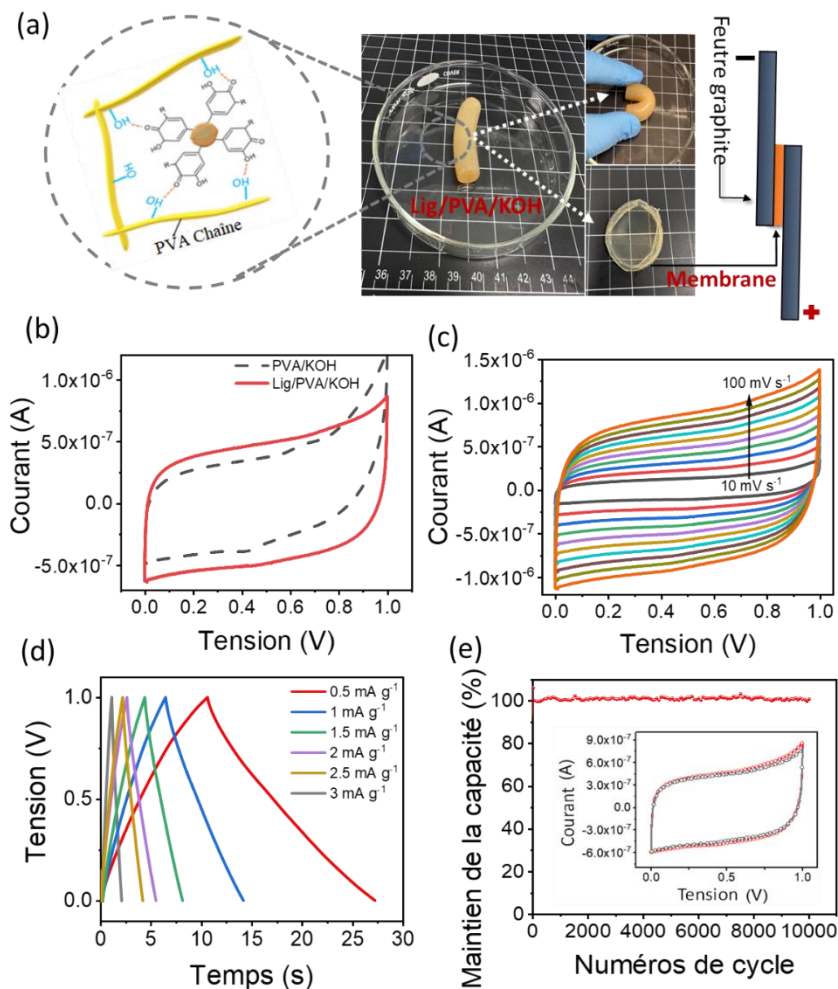
supercondensateur symétrique avec électrolyte Lig/6 M KOH présente la fréquence ( $f_o$ ) de 62,2 Hz à un angle de phase de 45°; qui est lié à une constante de temps de relaxation ( $\tau_o$ ) de  $\sim 1000$  ms, calculé à partir de l'équation  $\tau_o = 1/f_o$ . Cette valeur est nettement inférieure à  $\sim 10000$  ms mesuré en utilisant l'électrolyte pur (KOH à 6 M). La constante de temps de relaxation plus courte met en évidence la diffusion et le transport des ions plus rapides avec Lig/6 M KOH par rapport à 6 M KOH. Les résultats d'impédance ci-dessus ont démontré que le supercondensateur présente une résistance cinétique plus faible lorsqu'il opère avec l'électrolyte contenant de la lignine (Lig/6 M KOH), ce qui améliore ses performances électrochimiques. De plus, le courant anodique des courbes de CV à chaque vitesse de balayage a été tracé et ajusté en suivant la relation de  $i = kv^b$  pour obtenir la valeur  $b$  pour évaluer le processus capacitif. Selon le calcul (Figure S6, annexe A), la valeur  $b$  aux courants anodiques a été estimée à 0,99, ce qui montre que le comportement est celui d'un stockage de charge capacitif contrôlé par la surface [177]. Nous avons ensuite distingué les deux contributions à la capacité : la première, contrôlée par la surface, et la seconde, contrôlée par la diffusion, en utilisant l'expression suivante :  $i(v) = k_1v + k_2v^{1/2}$  [178, 179]. Il a été observé que la capacité du supercondensateur est principalement dominée par la contribution contrôlée en surface, comme le montre la Figure S7 (annexe A). Upon increasing the scan rate from 10 to 100 mV/s, the diffusion contribution decreases, and the capacitance contribution increased. Ces résultats confirment que l'électrode a une certaine contribution à la diffusion dans la capacité totale, qui est favorisée par le transfert de charge généré par les fragments électroactifs quinone/hydroquinone et par l'effet d'appariement d'ions sur la surface de l'électrode. La stabilité est également un facteur crucial pour les supercondensateurs [173, 174]. La stabilité cyclique du supercondensateur symétrique aqueux a été examinée en effectuant 75 000 cycles de charge et de décharge à 10 A/g dans Lig/6 M KOH (Figure 5.3g). Le supercondensateur a démontré des performances électrochimiques ultra-stables avec une rétention de capacité de 98,2 % après 75 000 cycles de charge et décharge galvanostatique (GCD).



**Figure 5.3** Études électrochimiques d'un supercondensateur symétrique en solution aqueuse (a) CV à 50 mV/s en Lig/6 M KOH et dans l'électrolyte pur (KOH à 6 M). (b) GCD à 1 A/g dans Lig/6 M KOH et en l'électrolyte pur (KOH à 6 M). (c) Courbes de CV à différentes vitesses de balayage en l'électrolyte Lig/6 M KOH. (d) Tracé de la capacité spécifique en fonction des densités de courant en Lig/6 M KOH et en électrolyte pur (KOH à 6 M). (e) Tracé de Nyquist pour le supercondensateur symétrique en Lig/6 M KOH et en électrolyte pur (KOH à 6 M). (f) Angle de phase d'impédance en Lig/6 M KOH et en électrolyte pur (KOH à 6 M). (g) Stabilité du cyclage à 5 A/g pendant 75 000 cycles, les encarts présentent les courbes de GCD avant et après le cyclage en électrolyte Lig/6 M KOH.

Les résultats électrochimiques obtenus dans l'électrolyte contenant de la lignine nous ont incités à explorer l'utilisation d'un électrolyte en gel dérivé de la lignine dans un supercondensateur entièrement solide. Pour cela, nous avons préparé un hydrogel de lignine/alcool polyvinylique/KOH (Lig/PVA/KOH) et l'avons utilisé comme membrane électrolytique en gel. La lignine contenant des groupes fonctionnels oxygénés a interpénétré le réseau de PVA par réticulation multiple via des liaisons hydrogène, ce qui a résulté en un hydrogel résilient de couleur marron clair comme le montre la Figure 5.4a [180, 181]. Le mélange uniforme de lignine dans le réseau PVA et leur interaction ont été prouvés par MEB-EDS et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, respectivement (Figures S8 et S9, Annexe A). La membrane préparée à partir de cet hydrogel a été placée entre deux électrodes symétriques ayant du catalyseur KL-8. L'évaluation des performances du supercondensateur à l'état solide est présentée à la Figure 5.4b. La courbe de CV avec l'électrolyte Lig/PVA/KOH a montré la plus grande zone d'intégration de courant par rapport à l'électrolyte gel conventionnel de PVA/KOH, présentant une bonne double couche électrique et comportement capacitif. Ces tests ont été effectués à une vitesse de balayage de 50 mV/s. En raison de l'excellente conductivité ionique de l'électrolyte contenant de la lignine, comme indiqué dans la section précédente, les courbes de CV du supercondensateur à l'état solide ont conservé leurs formes rectangulaires à des vitesses de balayage de 10 à 100 mV/s (Figure 5.4c), permettant l'accessibilité élevée au transport des ions à partir de la membrane électrolytique en gel (Lig/PVA/KOH) par rapport à l'électrolyte en gel PVA/KOH. La forme triangulaire des courbes de GCD (Figure 5.4d) suggère une capacité de charge et de décharge rapide, en accord avec les tests de CV. Comme le montre le test de cyclabilité de l'assemblage du supercondensateur (Figure 5.4e), la capacité spécifique reste de 99 % après 10 000 cycles de charge-décharge consécutifs. Une telle stabilité élevée est considérée comme appropriée pour ce supercondensateur car elle augmente la durée de vie du dispositif d'alimentation. Le résultat du test de CV a été enregistré après le cyclage et comparé à la courbe initiale. Il montre que, après le processus de cyclage, la forme des courbes de CV est restée presque intacte, avec une perte négligeable de capacité, comme le montre la Figure 5.4e. En outre que l'excellente stabilité du cyclage, le supercondensateur à fournit une densité de puissance de 148 W/kg et une densité d'énergie de 0,618 Wh/kg (tension

de 0 à 1 V). Par conséquent, l'utilisation de la lignine comme électrode et électrolyte pour ce type de condensateur revêt une grande importance pour le développement des technologies durables.



**Figure 5.4** Études électrochimiques du supercondensateur à l'état-solide. (a) Diagramme schématique de la réticulation de la lignine avec du PVA, de l'hydrogel flexible, de la membrane et du supercondensateur à l'état-solide. (b) Courbes de CV avec électrolytes en gel de Lig/PVA/KOH et PVA/KOH à 50 mV/s. (c) Courbes de CV à différentes vitesses de balayage. (d) Courbes de GCD. e) Courbe de stabilité pendant 10 000 cycles à 1 A/g. L'encadré représente la courbe de CV avant et après le processus de cyclage en électrolyte Lig/PVA/KOH.

## 5.5 Conclusion

Nous présentons ici les résultats de l'exploration de la lignine en tant qu'électrode et électrolyte. La méthode de production des électrodes consiste en un broyage à billes, suivi d'une carbonisation sous vide. Le carbone obtenu présente une surface de  $606 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET) et un volume poreux de  $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$ , sans nécessiter de traitement supplémentaire d'activation. Le carbone dérivé de la lignine préparé ici est utilisé pour fabriquer des supercondensateurs symétriques sans nécessité d'additif conducteur. Le supercondensateur symétrique tel qu'assemblé a montré une capacité spécifique améliorée dans une solution alcaline contenant de la lignine par rapport à une solution alcaline pure. L'augmentation de la capacité dans l'électrolyte contenant de la lignine était associée à la contribution de la pseudo-capacité, émergeant de l'espèce phénol-quinone correspondante de la lignine dans la solution alcaline au cours du processus électrochimique. Le supercondensateur symétrique a démontré une stabilité électrochimique remarquable, conservant une capacité de 98,2 % après 75 000 cycles consécutifs. De plus, le supercondensateur entièrement solide avec membrane électrolytique en gel préparé à partir de la combinaison de lignine, de PVA et de KOH a également surpassé l'électrolyte en gel PVA/KOH en affichant de meilleures performances électrochimiques. Les présents résultats indiquent que l'approche de synthèse du carbone dérivé de la lignine et de l'électrolyte contenant de la lignine pourrait constituer une stratégie puissante pour la conception de supercondensateurs durables et hautes performances.

## Chapitre 6 – Électrolyse de la lignine pour la production d'hydrogène (Phase 3)

Ce travail de recherche comprend l'article "*Lignin Electrolysis at Room Temperature on Nickel Foam for Hydrogen Generation : Performance Evaluation and Effect of Flow Rate*" Catalysts 2022 12 (12) 1646 <https://doi.org/10.3390/catal12121646>, écrit par Mohammad Khalid, B. S. De, A. Singh, S. Shahgaldi.

Réimprimé en libre accès sous licence Creative Common CC BY de 'Catalysts' de MDPI.

### 6.1 Résumé

L'électrolyse de l'eau est un processus thermodynamiquement très gourmand en énergie. Une approche pour rendre l'électrolyse de l'eau cinétiquement favorable consiste à remplacer la réaction de dégagement d'oxygène (OER) à l'anode par une électro-oxydation facile de matières premières de biomasse telles que l'éthanol, le méthanol, le glycérol et la lignine en raison de la présence de groupes fonctionnels facilement oxydables. Dans ce travail, nous présentons une méthode simple de production d'hydrogène par électrolyse de la lignine en utilisant une mousse de nickel à faible coût comme électrode et une membrane échangeuse d'ions hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) comme séparateur, tout cela dans un réacteur imprimé en 3D. Les performances de l'électrolyse de la lignine ont été analysées sous différents débits d'anolyte (lignine)/catholyte (KOH) dans les chambres anodiques et cathodiques. L'électrolyse de la lignine surpasse l'électrolyse de l'eau traditionnelle en atteignant une densité de courant plus élevée dans la plage de tension appliquée de 0 à 2,5 V à température ambiante. La résistance au transfert de charge pour l'électrolyse de la lignine est inférieure à celle de l'électrolyse de l'eau caractérisée par spectroscopie d'impédance. La densité de courant accrue résultant de l'électrolyse de la lignine à faible surtension a été présumée attribuée à l'oxydation des groupes fonctionnels réactifs présents dans la lignine, facilitant un transfert d'électrons plus rapide. De plus, le taux de production d'hydrogène calculé à partir du test chronoampérométrique de l'électrolyse de la lignine est 2,7 fois supérieur à celui de l'électrolyse de l'eau. Ainsi, l'oxydation

électrochimique de la lignine peut potentiellement réduire le coût en capital de la production d'hydrogène renouvelable.

## 6.2 Introduction

L'augmentation continue de la demande mondiale d'énergie et la diminution des réserves de combustibles fossiles poussent la communauté scientifique à rechercher des options alternatives de diversification énergétique, respectueuses de l'environnement et durables. À cette fin, l'hydrogène, carburant à zéro émission, est présenté comme une alternative aux combustibles fossiles pour répondre à notre demande énergétique [182]. La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau est une voie prometteuse pour surmonter les problèmes environnementaux. L'électrolyse de l'eau est généralement réalisée dans un milieu acide ou alcalin avec une tension élevée (1,8 à 2,5 V) à température élevée. Chaque procédé présente toutefois ses limites : par exemple, les électrolyseurs qui utilisent une membrane échangeuse de protons (PEM) exigent des catalyseurs composés de métaux nobles rares et onéreux comme le platine, l'iridium ou le ruthénium [183, 184]. Bien que l'utilisation de catalyseurs en métaux non précieux et abondants présente un avantage d'un électrolyseur alcalin, il a besoin de composants auxiliaires qui limitent intrinsèquement la durée de vie du système en raison de son milieu de fonctionnement, une solution concentrée de KOH (20 à 40 %). Un autre désavantage est qu'il présente une densité de courant relativement faible (de 0,2 à 0,4 A cm<sup>-2</sup>) et une faible pression de décharge d'hydrogène (1 – 30 bars). Une autre approche pour l'électrolyse de l'eau a été démontrée récemment en utilisant une membrane échangeuse d'anions (AEM), qui fonctionne de manière similaire à une membrane échangeuse de protons (PEM), mais avec un flux de OH<sup>-</sup> de la cathode à l'anode pendant le fonctionnement [185]. Cependant, pour obtenir les meilleures performances, les électrolyseurs d'eau (PEM, AEM, etc.) nécessitent aussi d'autres composants optimisés comme des plaques bipolaires, des électrocatalyseurs, des couches de transport poreuses (PTL) et des collecteurs de courant, ce qui explique le coût élevé de l'hydrogène produit par la division de l'eau [186, 187]. Plusieurs facteurs limitants pour l'électrolyse de l'eau à grande échelle dans les appareils conventionnels doivent être surmontés. Il faut réduire le coût des composants clés et combattre leur corrosion en accélérant la cinétique de réaction. De plus, la réaction de dégagement d'oxygène (OER)

qui a lieu à l'anode contribue principalement à la surtension par rapport à la réaction de dégagement d'hydrogène (HER) à la cathode [188-190].

À cette fin, développer de l'hydrogène biodérivé en remplaçant l'oxydation de l'eau dans l'anode par des matières premières organiques dérivées de la biomasse (éthanol, méthanol, glycérol, lignine, etc.) est une alternative souhaitable [191-195]. Les molécules organiques subissent une électrooxydation à une surtension inférieure à celle de l'oxydation de l'eau en raison de groupes fonctionnels facilement oxydables, ce qui entraîne un transfert d'électrons plus rapide, améliorant ainsi la thermodynamique et la cinétique de l'électrolyse de l'eau (196). La lignine est un biopolymère produit sous forme de déchet sous forme de liqueur noire dans l'industrie de la pâte à papier. Par conséquent, la valorisation de la lignine dans des produits aromatiques à valeur ajoutée et la production d'hydrogène est considérée comme la manière la plus attrayante d'utiliser les déchets de lignine comme ressource, qui sont actuellement obtenus à partir de combustibles fossiles [197, 198].

Au cours des dernières années, plusieurs progrès ont été réalisés en électro-oxydation de la lignine pour la production d'hydrogène. Des efforts de recherche considérables ont été déployés pour étudier l'électro-oxydation de la lignine en systèmes de cellules classiques à trois électrodes. Toutefois ces systèmes à trois électrodes se limitent à la pré-évaluation du catalyseur et ne sont généralement pas représentatifs de l'application pratique en raison des conditions compliquées de transport de masse et de réaction [199-206]. Caravaca et collaborateurs ont électrolysé de la lignine dans un électrolyseur avec une membrane conductrice d'ions hydroxyle (Fumapem) entre une anode Pt – Ru et une cathode Pt /C, sous un flux direct d'électrolyte de lignine [197]. Ils ont obtenu une surtension inférieure d'environ 0,45 V à celle de l'électrolyse de l'eau (~1,23 V) à haute température (80 °C). Le même groupe a ensuite examiné l'effet d'un catalyseur à base de nickel (Ni/C) sur l'électro-oxydation de la lignine et de sa molécule modèle, le 2-phénoxyéthanol, et a découvert que la phase Ni (OH)<sub>2</sub> et les espèces NiOOH étaient responsables de l'oxydation électrochimique du groupe primaire -OH lié aux groupes fonctionnels aromatiques et aux liaisons terminales -OH liées aux espèces β-O-4, respectivement [198]. Ces contributions

ont été significatives dans le développement de la technologie d'électrolyse de la lignine (197, 198, 207). Cependant, il est contradictoire et même pas souhaitable de poursuivre l'électrolyse de la lignine en utilisant des métaux nobles coûteux et en obtenant une densité de courant plus faible à des températures élevées en électrolyseurs commerciaux. Le principal obstacle à surmonter pour améliorer la technologie d'électrolyse de la biomasse consiste à concevoir un réacteur à débit optimal équipé d'anodes et de cathodes résistantes, fabriquées en trois dimensions, à partir de matériaux peu coûteux. Ces composants doivent être plus performants, rentables et durables que ceux des systèmes traditionnels d'électrolyse de l'eau. Ils devraient également permettre d'atteindre des intensités élevées de courant à basse température, tout en assurant une longue durée de fonctionnement. Le réacteur pour l'électrolyse de la lignine doit être conçu de manière flexible et modulaire, afin de pouvoir être facilement intégré dans le traitement pour la récupération des sous-produits de valeur ajoutée [208-212].

Cette étude est une extension de nos travaux antérieurs sur l'électro-oxydation de la lignine pour la génération d'hydrogène, où un nanoalliage trimétallique de NiFeCo incorporé dans un substrat de carbone dopé à l'azote phosphaté a été mis en œuvre avec succès et a montré un taux de production d'hydrogène amélioré en présence de lignine par rapport à l'électrolyse conventionnelle de l'eau en milieu alcalin [213]. Dans le présent travail, nous avons fabriqué un réacteur compatible avec l'électrolyse de la lignine par impression 3D. Le matériel traditionnel des électrolyseurs disponibles sur le marché intègre plusieurs composants (couche poreuse, collecteur de courant et plaques bipolaires), augmentant le coût de l'hydrogène produit par l'électrolyse de l'eau. Le réacteur imprimé en 3D pour l'électrolyse de la lignine a éliminé les composants additionnels et a utilisé de la mousse de nickel microporeuse commerciale comme anode et cathode. La configuration était un assemblage serré avec une membrane échangeuse d'anions (AEM). La membrane échangeuse d'anions constitue une barrière entre l'anode et la cathode et facilite le transfert d'ions ( $\text{OH}^-$ ). Les performances du réacteur imprimé en 3D pour l'électrolyse de la lignine et l'électrolyse de l'eau ont été évaluées en effectuant des caractérisations électrochimiques. L'électrolyse de la lignine permet d'obtenir une densité de courant plus élevée que l'électrolyse de l'eau conventionnelle. L'effet du débit d'électrolyte sur la

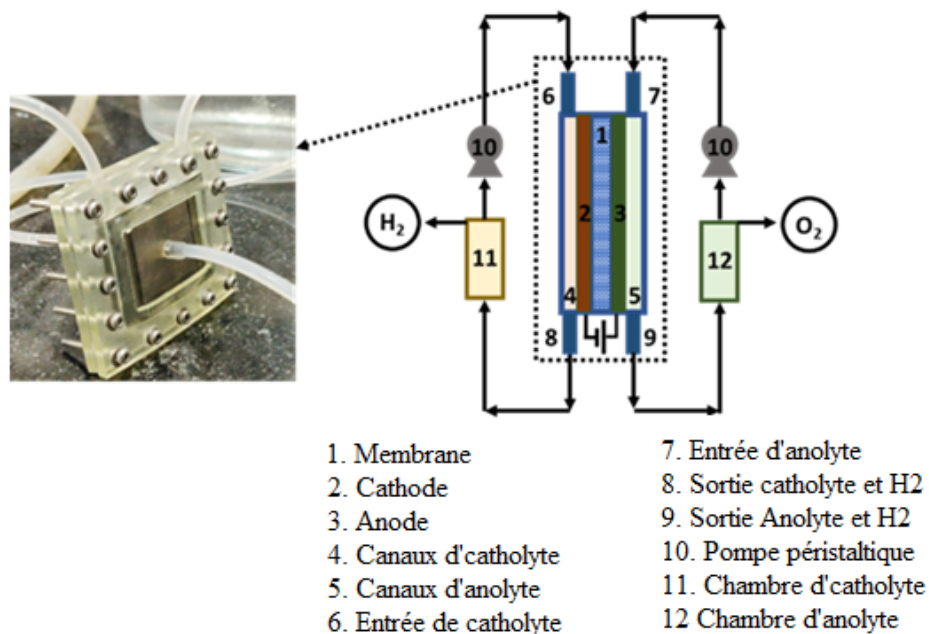
génération d'hydrogène attire l'attention sur l'effet des paramètres de fonctionnement du réacteur. Ainsi, ce travail démontre une amélioration significative de la génération d'hydrogène par électrolyse de la lignine et montre une voie prometteuse en tant que méthode de production d'hydrogène assistée par la biomasse de nouvelle génération.

### 6.3 Matériaux et méthodes expérimentales

*Matériels.* Les mousses de nickel commerciales (d'une épaisseur de 1,6 mm, d'une porosité de 95 % et d'une pureté de 99,5 %) ont été achetées auprès de Goodfellow. La structure morphologique de la mousse de nickel est donnée à la figure S1 (Annexe B). Une membrane échangeuse d'anions (Aemion+®) a été recherchée auprès de Inc, Vancouver, Canada. L'organosolv de lignine a été aimablement fourni par Suzano/CÉPROCQ, Montréal (Québec) Canada. KOH a été acheté auprès de Sigma Aldrich (Canada).

*Test Mesure en cellule électrolyseur.* La représentation schématique permettant d'évaluer les performances du réacteur pour l'électrolyse de la lignine et l'électrolyse de l'eau est illustrée à la Figure 6.1. Le réacteur pour la génération d'hydrogène a été fabriqué par impression 3D basée sur la stéréolithographie (SLA). Le modèle 3D du réacteur a été conçu dans un logiciel de CAD (Creo Parametric 8.0) et exporté sous forme de fichier '.stl' vers l'imprimante 3D (Formlabs Form 3). Le modèle a été imprimé en 3D à l'aide de la résine Formlabs Clear. Le réacteur obtenu après impression 3D a été soigneusement lavé à l'alcool isopropylique pour éliminer toute résine résiduelle, suivi d'un séchage et d'une exposition aux rayons UV pour compléter la polymérisation croisée de la résine. Le réacteur imprimé en 3D comprenait un canal d'écoulement en serpentins permettant l'entrée et la sortie de l'électrolyte et des produits gazeux.

Le réacteur imprimé en 3D a été assemblé avec la membrane échangeuse d'anions (1) prise en sandwich entre la mousse de nickel comme cathode (2) et anode (3) avec une zone de travail de 5 cm<sup>2</sup>. L'anode et la cathode étaient entourées d'une couche scellant le flux d'électrolyte (joint étanche). La solution de lignine (10 g/L, KOH à 1M) a été mise en circulation dans des canaux d'anode (5), tandis que les canaux cathodiques ont été alimentés avec une solution pure de KOH à 1 M (6).



**Figure 6.1** Représentation schématique du dispositif expérimental pour évaluer les performances de l'électrolyse de la lignine et de l'électrolyse de l'eau.

Sous une tension appliquée, l'hydrogène et l'oxygène étaient générés respectivement au niveau de la cathode et de l'anode et transportés hors du réacteur par les sorties 8 et 9. Le réacteur électrolytique a été conçu comme un système cellulaire en boucle fermée, où l'anolyte et le catholyte s'écoulent à l'intérieur des réservoirs étanches 11 et 12, respectivement. Le volume de la solution dans chaque réservoir était de 400 ml et fournit sous forme de catholyte et d'anolyte à l'aide d'une pompe péristaltique (Cole Parmer Master flex). Le débit des solutions électrolytiques variait entre 4 et 12 ml/min, contrôlé avec une pompe péristaltique à température ambiante.

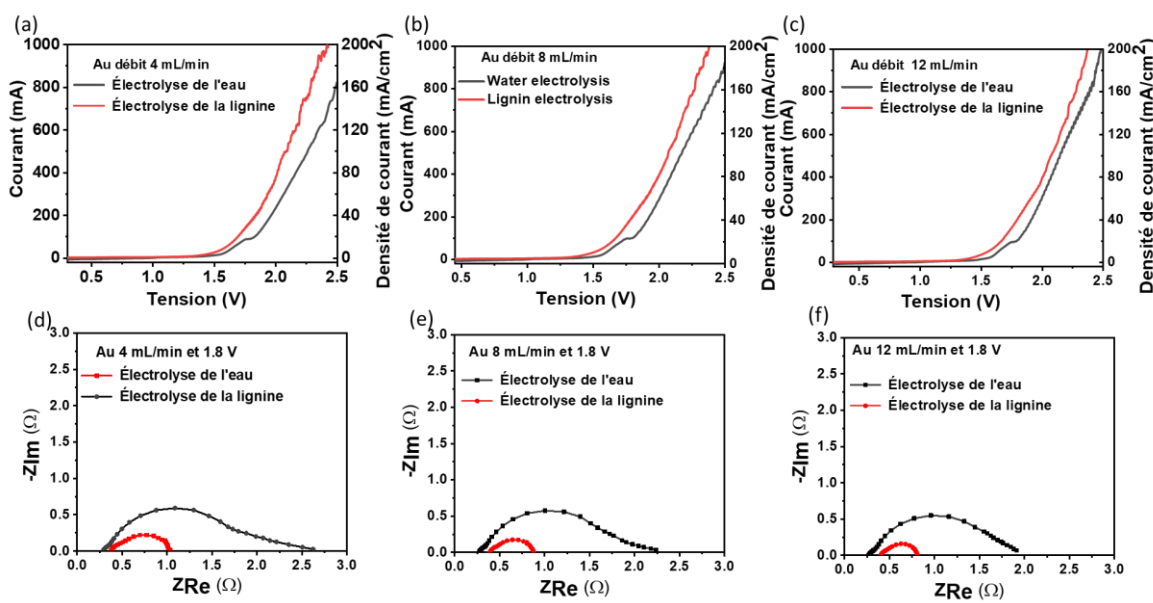
Le potentiostat/galvanostat Biologique du type SP150 a été utilisé pour évaluer les performances électrochimiques du réacteur. Le réacteur a été conditionné en appliquant une tension (2 V) et en attendant que le courant s'équilibre. Ce processus a pris 20 à 40 minutes. Ensuite, la voltammétrie à balayage linéaire (LSV) a été mesurée sous différents débits d'électrolyte dans la plage de tension de 0 à 2,5 V et le courant a été enregistré. La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS) a été

utilisée pour mesurer la résistance ohmique et le transfert de charge dans une plage de fréquences allant de 100 kHz à 10 MHz. Les expériences ont été menées à des taux variables en appliquant une tension de 1,8 V et 2,2 V avec un signal d'amplitude constante de 10 mV. La PEIS a été réalisé à différents débits et l'effet sur la résistance ohmique et au transfert de charge a été évalué. Des tests de durabilité ont été réalisés par chronoampérométrie à une tension constante de 1,8 V pendant 20 heures pour l'électrolyse de la lignine et pour l'électrolyse de l'eau, et le comportement correspondant a été enregistré en termes de temps par rapport au courant.

#### 6.4 Résultats et discussion

La Figure 6.1 illustre le dispositif schématique du réacteur intégrant une membrane échangeuse d'anions (Aemion+®) encastrée entre l'anode et la cathode, constituées de mousse de nickel. Les performances de l'électrolyseur ont été évaluées pour l'électrolyse de la lignine et pour celle de l'eau. Les tests de voltammétrie à balayage linéaire (LSV) et de spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique (PEIS) ont été effectués à trois débits d'électrolyte (4, 8 et 12 ml/min) à température ambiante. Tout d'abord, nous avons examiné l'effet de la concentration de lignine sur l'activité électrochimique en maintenant un débit constant de 12 mL/min. Pour ce faire, nous avons mesuré le courant à trois concentrations différentes de lignine : 5, 10 et 15 g/L. Selon les résultats présentés dans l'annexe B (figure S2), la concentration de 10 g/L a donné lieu au courant le plus élevé, soit 1 000 mA, comparativement à 509 mA pour la concentration de 5 g/L et 743 mA pour la concentration de 15 g/L, tous mesurés à 2,37 V. Ce résultat indique que les performances électrochimiques de la lignine dépendent fortement de la concentration de lignine. Compte tenu du courant plus élevé, la concentration de 10 g/L a été sélectionnée pour des études électrochimiques plus approfondies. Nous avons examiné le système fonctionnant avec l'électrolyse de la lignine circulant dans l'anolyte (10 g/L dans une solution de KOH à 1 M) et le catholyte circulant sans lignine (1 M de KOH). Nous avons observé que ce système avait une surtension plus faible que l'électrolyse de l'eau traditionnelle (1 M de KOH comme anolyte et catholyte). Ces conclusions ont été obtenues à partir des courbes de polarisation dans la plage de potentiel de 0 à 2,5 V à 100 mV/s (Figure 6.2a-c). Le courant obtenu lors de l'électrolyse de la lignine à 1,8 V avec

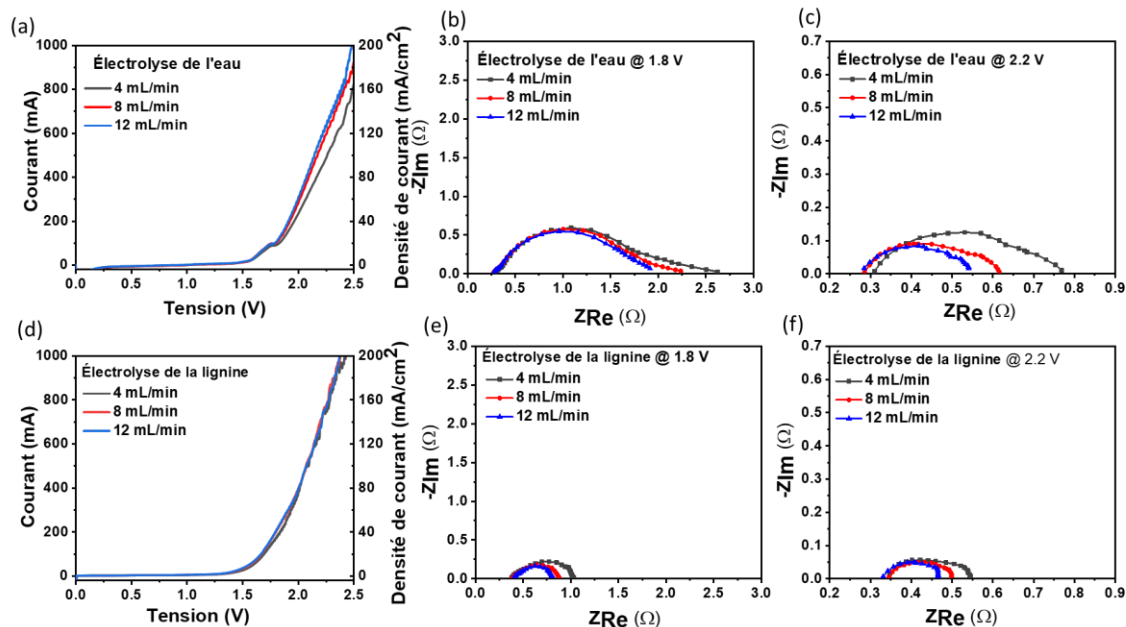
des débits de 4, 8 et 12 mL/min était respectivement de 169, 197 et 202 mA, tandis que l'électrolyse de l'eau avec 1 M de KOH n'a montré que 88, 98 et 103 mA sous des débits similaires. Une tendance similaire a été observée lorsque le courant a été mesuré à 2,5 V pour l'électrolyse de la lignine, atteignant le courant de sortie élevé de 684 mA (à 4 ml/min), 700 mA (à 8 ml/min) et 673 mA (à 12 ml/min) par rapport à l'électrolyse de l'eau, qui a montré de faibles courants de 434, 530 et 569 mA dans des conditions similaires. De plus, aucune limitation du transport de masse n'a été observée, même à une tension élevée de 2,5 V. Le courant de sortie élevé obtenu à partir de l'électrolyse de la lignine est très probablement dû à la combinaison de l'électro-oxydation de groupes fonctionnels liés à la lignine tels que l'hydroxyle phénolique et le méthoxyle groupes, l'architecture unique du réacteur, le débit contrôlé d'électrolytes et les structures microporeuses des électrodes, qui ont favorisé la cinétique globale de l'électrolyse de la lignine [200, 214].



**Figure 6.2** Courbes de voltammétrie à balayage linéaire (LSV) comparant la différence de surtension et de densité de courant entre l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine à (a) 4 mL/min, (b) 8 mL/min et (c) 12 mL/min. La spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique à 1,8 V comparant la résistance ohmique et de transfert de charge entre l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine à (d) 4 mL/min, (e) 8 mL/min et (f) 12 mL/min.

La spectroscopie d'impédance électrochimique potentiostatique a été évaluée pour l'étude de la résistance au transfert de charge ( $R_{ct}$ ) et résistance ohmique ( $R_{\Omega}$ ) avec une gamme de fréquences de 100 kHz à 10 MHz, comme le montre la Figure 6.2 d-f. Les valeurs de  $R_{ct}$  pour l'électrolyse de la lignine et de l'eau ont été évaluées à l'aide de demi-cercles de tracés de Nyquist à différents débits (4, 8 et 12 mL/min). Les valeurs  $R_{ct}$  obtenues pour l'électrolyse de la lignine étaient de 0,62, 0,49 et 0,41  $\Omega$  à des débits de 4, 8 et 12 mL/min. Ces valeurs sont inférieures à celles obtenues pour l'électrolyse de l'eau, qui étaient de 1,67, 1,50 et 1,44  $\Omega$  aux mêmes débits respectifs. Cependant, les valeurs  $R_{\Omega}$  pour l'électrolyse de l'eau, sous tous les débits appliqués, étaient légèrement inférieurs à celles de l'électrolyse de la lignine, comme le montre la Figure 6.2 d-f. L'augmentation de la viscosité de l'électrolyte lors de l'ajout de la lignine peut en être la cause. Selon l'analyse PEIS ci-dessus, il peut être suggéré que la présence de lignine dans une solution alcaline diminue considérablement la résistance au transfert de charge, améliorant ainsi la cinétique de l'électrolyse de la lignine pour la production d'hydrogène.

L'effet du débit d'électrolyte sur les performances de l'électrolyseur pour l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine a également été étudié en utilisant le LSV et le PEIS à 4, 8 et 12 mL/min (Figure 6.3). L'interaction entre le débit d'électrolyte et le détachement des bulles de gaz de la surface de l'électrode détermine les performances de l'électrolyseur. Le débit de fonctionnement de l'électrolyseur est fortement affecté par le détachement des bulles de gaz de la surface de l'électrode, qui est le résultat entre l'équilibre de la force de tension interfaciale et la force de traînée agissant sur les bulles de gaz, connue sous le nom de limite du triple phase. Cette limite de phase triple décrit l'environnement électrode-électrolyte-bulle de gaz [215-218].



**Figure 6.3** Effet du débit sur les performances par analysis des tests de voltammétrie à balayage linéaire (LSV) pour (a) l'électrolyse de l'eau et (d) l'électrolyse de la lignine. La modification de la résistance ohmique et de transfert de charge concernant le débit est déterminée par spectroscopie d'impédance électrochimique (PEIS) pour l'électrolyse de l'eau (b, c) et l'électrolyse de la lignine (e, f).

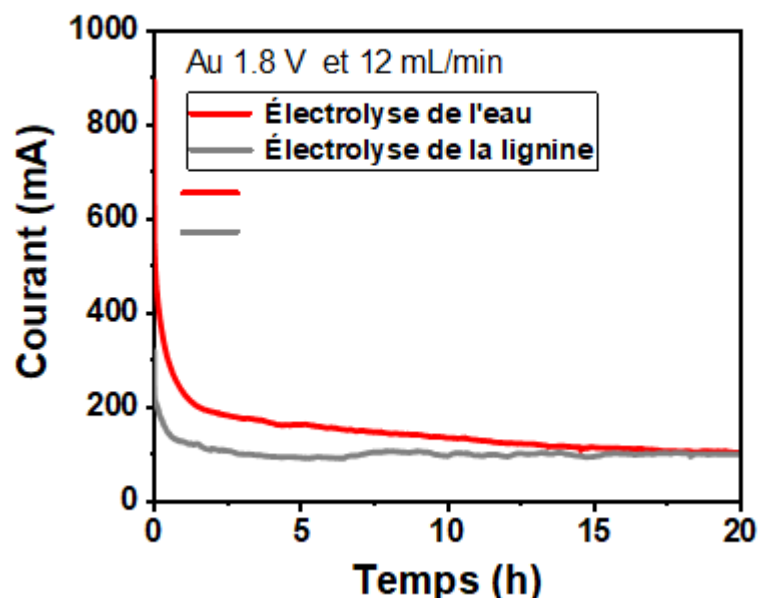
À mesure que le débit d'électrolyte augmentait de 4 à 12 ml/min, le courant à 2,5 V augmentait de 820 à 1 027 mA pour l'électrolyse de l'eau (Figure 6.3 a) et de 990 à 1 097 mA pour l'électrolyse de la lignine (Figure 6.3 d). L'augmentation du courant avec l'augmentation du débit d'un électrolyte peut être attribuée à l'amélioration du transfert de masse, entraînant un taux élevé de production de gaz à la surface de l'électrode. Le faible débit d'électrolyte (par exemple 4 et 8 ml/min) en cas de surtension élevée provoque une accumulation de produits gazeux sur la surface de l'électrode, entraînant une perte significative de surface active. À un débit d'électrolyte élevé de 12 ml/min, le produit gazeux se détache rapidement de la surface de l'électrode en raison de la force de traînée exercée par l'électrolyte. La résistance au transfert de masse diminue à mesure que la taille des bulles nucléées à la surface de l'électrode diminue avec l'augmentation du débit

d'électrolyte, et la fraction volumique de gaz dans les compartiments de l'électrolyseur diminue simultanément [218]. Parce qu'aucune augmentation significative du courant n'a été observée avec une augmentation du débit d'électrolyte au-dessus de 12 ml/min (Figure S3, annexe B); le débit d'électrolyte de 12 ml/min peut être considéré comme optimal pour le fonctionnement de la cellule. Augmenter le débit d'électrolyte au-dessus de 12 mL/min induira une consommation électrique supplémentaire liée au pompage de l'électrolyte, ce qui se traduira par une augmentation du coût de production de l'hydrogène.

Pour comprendre la variation du courant avec le débit d'électrolyte les résistances  $R_{\Omega}$  et  $R_{ct}$  ont été mesurées avec le PEIS à 1,8 V et 2,2 V à différents débits d'électrolyte. Le courant et le débit d'électrolyte régulent le comportement de l'écoulement diphasique et la fraction volumique de gaz dans l'électrolyseur. La résistance d'électrolyte et des connexions électriques contribuent à  $R_{\Omega}$ . De plus, dans un électrolyseur, un écoulement diphasique induit sous une tension appliquée génère des bulles de gaz à la surface de l'électrode, empêchant le transfert d'électrons. La résistance  $R_{\Omega}$  pour l'électrolyse de l'eau est restée presque inchangée (0,27 - 0,29  $\Omega$  à 1,8 V et 0,8 - 0,31  $\Omega$  à 2,2 V) pour tous les débits d'électrolyte (Figure 6.3 b, c). De même, la résistance  $R_{\Omega}$  était de 0,38  $\Omega$  et 0,34  $\Omega$  à 1,8 V et 2,2 V, respectivement. Ces valeurs sont restées inchangées pour tous les débits d'électrolyte lors de l'électrolyse de la lignine. Un débit élevé d'électrolyte augmente la surface interfaciale des bulles de gaz, ce qui entraîne un détachement rapide de la surface de l'électrode sans coalescence [219]. Cela entraîne un faible  $R_{\Omega}$ , car les bulles se détachent à une petite taille, ce qui permet à l'électrolyte d'entrer en contact avec l'électrode. La résistance  $R_{ct}$  pour l'électrolyse de l'eau a diminué de 2,62  $\Omega$  à 1,91  $\Omega$  à 1,8 V, et de 0,76  $\Omega$  à 0,54  $\Omega$  à 2,2 V (Figure 6.3 b, c). Pour l'électrolyse de la lignine, la valeur de résistance  $R_{ct}$  a diminué de 1,03  $\Omega$  à 0,81  $\Omega$  à 1,8 V, et celui à 2,2 V a diminué de 0,54  $\Omega$  à 0,46  $\Omega$  lorsque le débit d'électrolyte a augmenté de 4 à 12 ml/min (Figure 6.3 e, f). Le changement du  $R_{ct}$  est plus significatif avec le débit à 2,2 V par rapport à celui à 1,8 V pour l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine. Cela est dû à la faible perturbation du flux d'électrolyte car moins de produits gazeux sont générés à un faible courant correspondant à 1,8 V. À des tensions de fonctionnement élevées de l'électrolyseur, les bulles de gaz se génèrent vigoureusement, réduisant le transfert d'ions vers les sites de

réaction. Le débit élevé de l'électrolyte permet une élimination rapide des produits gazeux générés, ce qui est impératif pour réduire le  $R_{ct}$ . Le changement du  $R_{ct}$  avec le débit est plus significatif à 2,2 V par rapport à celui à 1,8 V pour l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine. Cela est dû à la faible perturbation du flux d'électrolyte car moins de produits gazeux sont générés à un faible courant correspondant à 1,8 V. À des tensions de fonctionnement élevées de l'électrolyseur, les bulles de gaz se génèrent vigoureusement, réduisant le transfert d'ions vers les sites de réaction. Le débit élevé de l'électrolyte permet une élimination rapide des produits gazeux générés, ce qui est impératif pour réduire le  $R_{ct}$ .

Le tracé du courant en fonction du temps a été mesuré pour l'électrolyse de l'eau et de la lignine en effectuant une chronoampérométrie à une tension constante de 1,8 V et à un débit d'électrolyte de 12 mL/min (Figure 6.4). L'électrolyse de l'eau a maintenu un courant constant pendant les 20 heures de l'expérience chronoampérométrique. Le courant obtenu à partir de l'électrolyse de la lignine a initialement affiché une valeur élevée, mais a progressivement diminué au fil du temps. Un courant plus élevé est directement indicatif du taux élevé d'électro-oxydation de la lignine. Cependant, l'électrolyse de la lignine a connu une diminution progressive du courant tout au long de l'expérience chronoampérométrique, sous une tension constante de 1,8 V. L'anode de l'électrolyse de la lignine a été utilisée en mode discontinu avec le recyclage de l'anolyte. Cela a conduit à la consommation des espèces réactives participant à l'électro-oxydation de la lignine, qui était plus élevée au début, et plus tard, leur concentration est devenue faible près de la surface de l'électrode [197, 198]. Après la conversion complète de la lignine dans l'anolyte en raison du recyclage, le dégagement d'oxygène passe de l'oxydation de la lignine à l'oxydation de l'eau, caractérisée par une réduction de la cinétique de la séparation de l'eau pour la génération d'hydrogène.



**Figure 6.4** Chronoampérométrie à une tension appliquée constante de 1,8 V et un débit d'électrolyte de 12 mL/min pour l'électrolyse de l'eau et l'électrolyse de la lignine.

De plus, l'aire sous la courbe du graphique de chronoampérométrie de la Figure 6.4 est calculée pour estimer la charge en coulombs. La charge associée à l'électrolyse de la lignine est de 10 604 C, ce qui correspond à environ 1,38 fois la charge obtenue pour l'électrolyse de l'eau (7 656 C). Le taux de production d'hydrogène correspondant a été évalué à partir de la loi de Faraday. Le taux de production d'hydrogène était de 1,38 mL/min pour l'électrolyse de la lignine, ce qui est élevé par rapport à celui de l'électrolyse de l'eau (0,8 mL/min). Considérant le développement récent et futur du reformage de la biomasse pour la production d'hydrogène, les avantages de l'électrolyse de la lignine sont clairs, elle faciliterait le stockage d'énergie sous forme d'hydrogène par électrolyse à une surtension plus faible que l'électrolyse de l'eau traditionnelle.

## 6.5 Conclusion

Une voie de production durable d'hydrogène par électrolyse assistée par la lignine a été démontrée à température ambiante dans un réacteur à flux imprimé en 3D. L'électrolyse de la lignine a réduit la surtension de l'électrolyse de l'eau par rapport à l'oxydation classique de l'eau à l'anode. Le débit de l'électrolyte a fortement influencé les performances du réacteur. Le courant à 2,5 V pour l'électrolyse de la lignine est passé de 990 mA à 1097 mA avec une augmentation du débit de 4 à 12 mL/min. L'augmentation de la densité de courant concernant le débit de l'électrolyte a été corrélée à la diminution de la résistance au transfert de charge. La résistance au transfert de masse dans le réacteur résultant de l'écoulement diphasique de l'électrolyte et des bulles de gaz a été atténuée à un débit de 12 mL/min. Le taux de production d'hydrogène était de 1,1 mL/min et 0,8 mL/min obtenu respectivement par électrolyse de la lignine et électrolyse de l'eau. Le réacteur à flux pour l'électrolyse de la lignine permet une conversion continue de la biomasse parallèlement à la production d'hydrogène et ouvre la voie à de futures recherches sur la stratégie de mise à l'échelle.

## Chapitre 7 – Remarques finales et perspectives

### 7.1 Conclusion Générale

Dans la phase 1 du chapitre 4, nous avons synthétisé avec succès des catalyseurs à base de carbone dérivés de la lignine en utilisant la méthode polyol. Le catalyseur préparé par la méthode polyol en utilisant du ketjenblack et des supports de carbone dérivés de la lignine a montré meilleures performances pour la réaction de réduction d'oxygène dans trois configurations de cellules à électrodes par rapport au catalyseur commercial TKK (47,1 % en poids de platine) en termes de surface électrochimique, d'activité massique et d'activité spécifique. Inspirés par les excellentes propriétés électrochimiques du catalyseur en carbone dérivé de la lignine dans la configuration à trois-électrodes, nous avons préparé l'ensemble d'électrodes à membrane (MEA) pour le tester dans une pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Le catalyseur développé à partir de la lignine a été utilisé dans l'ensemble d'électrodes à membrane avec membrane échangeuse de protons et il a montré des performances satisfaisantes dans les mêmes conditions de fonctionnement ( $H_2$ -air) de la pile à combustible par rapport au catalyseur commercial TKK (47,1 % en poids de platine). Nous avons également réalisé un essai pour développer des catalyseurs dérivés de la lignine par une méthode hydrothermale qui a démontré la forme hexagonale unique des particules de Pt dans la structure du carbone dérivé de la lignine (les détails sont donnés dans l'annexe C). Cependant, ce catalyseur a montré des performances pauvres pour la réaction de réduction d'oxygène et il n'était pas adapté à la fabrication du MEA pour l'application PEMFC.

Dans la phase 2 du chapitre 5, nous avons décrit l'exploration de la lignine comme électrode et électrolyte. La fabrication de l'électrode est basée sur la méthode de broyage à billes suivie d'une carbonisation assistée par vide. Le carbone dérivé de la lignine est utilisé pour fabriquer un supercondensateur symétrique sans ajouter d'additif conducteur. Le supercondensateur symétrique tel qu'assemblé a montré une capacité spécifique améliorée dans une solution alcaline contenant de la lignine par rapport à une solution alcaline pure. L'augmentation de la capacité dans l'électrolyte contenant de la lignine a été

associée à la contribution de la pseudo-capacité, émergeant des espèces phénol-quinone correspondantes de la lignine au cours du processus électrochimique. Le supercondensateur symétrique a montré des performances électrochimiques ultra-stables avec une rétention de capacité de 98,2 % après 75 000 cycles. De plus, le supercondensateur tout solide avec membrane électrolytique en gel préparé en combinant la lignine, le PVA et le KOH a également surpassé l'électrolyte en gel PVA/KOH de pointe, montrant de meilleures performances électrochimiques. Les présents résultats indiquent que l'approche de synthèse du carbone dérivé de la lignine et de l'électrolyte supportant la lignine pourrait fournir une stratégie puissante pour la conception de supercondensateurs durables et à hautes performances.

Dans la phase 3 du chapitre 6, nous avons réussi à électro-oxyder la lignine pour la production d'hydrogène en utilisant un réacteur à flux imprimé en 3D. L'électrolyse de la lignine a réduit la surtension par rapport à l'oxydation classique de l'eau à l'anode. Le débit d'électrolyte a fortement influencé les performances du réacteur. Le réacteur à flux pour l'électrolyse de la lignine permet une conversion continue de la biomasse parallèlement à la production d'hydrogène et ouvre la voie à de futures recherches sur la stratégie de mise à l'échelle ainsi que sur la génération de produits chimiques fins. Ainsi, l'électro-oxydation de la lignine à l'aide d'un réacteur imprimé en 3D fabriqué de manière additive à faible coût est non seulement utile pour la production d'hydrogène, mais peut également être utile pour la génération simultanée de produits chimiques fins, offrant ainsi une inspiration pour des applications pratiques.

## 7.2 Perspectives

L'épuisement progressif des combustibles fossiles et les inquiétudes environnementales qui y sont liées ont attiré l'attention mondiale. L'atténuation des sources d'énergie renouvelables intermittentes telles que le vent et la lumière du soleil repose sur des technologies de conversion et de stockage d'énergie. Le moyen le plus simple de stocker l'énergie renouvelable est la conversion de son énergie électrique sous forme de liaisons chimiques comme l'hydrogène par électrolyse. Qui peut ensuite être utilisé comme combustible dans une pile à combustible à hydrogène pour générer de l'électricité sans

produire d'émissions nocives. Cette boucle d'électrolyseur et de pile à combustible est appelée économie de l'hydrogène. Cependant, les deux technologies nécessitent des électrocatalyseurs très performants. Pour l'application pratique de la PEMFC, le catalyseur le plus performant est le carbone à grande surface décoré de nanoparticules de Pt. Compte tenu du coût élevé du carbone commercial et du métal noble Pt, il est hautement souhaitable de réduire le coût du catalyseur sans compromettre les performances. Les résultats obtenus dans la phase 1 indiquent que les performances de base des catalyseurs dérivés de la lignine peuvent être couplées à la conception d'un catalyseur Pt unique supporté par du carbone. Pour obtenir des performances élevées à partir d'un catalyseur dérivé de la lignine, une plate-forme plus réfléchie avec une base matérielle solide est fortement requise. Le dopage par hétéroatome (par exemple, N) dans le carbone peut encore améliorer les performances du catalyseur. Pour l'application pratique de l'électrolyse de l'eau, les catalyseurs les plus performants sont les coûteux  $\text{RuO}_2$  et  $\text{IrO}_2$ . Même ces catalyseurs nécessitent de grandes surtensions pour séparer l'eau en hydrogène et en oxygène, en particulier pour l'oxydation anodique de l'eau. Il est donc souhaitable de développer une autre méthode de production d'hydrogène. Comme révélé dans la phase 3, la lignine est une alternative potentielle pour remplacer l'oxydation de l'eau à l'anode pour générer de l'hydrogène à la cathode. Ce qui nécessite une surtension bien inférieure au potentiel thermodynamique de l'électrolyse de l'eau (1,23 V) sans utiliser de catalyseurs à base de métaux nobles ( $\text{RuO}_2$  ou  $\text{IrO}_2$ ). Bien que nous ayons pleinement illustré l'électrolyse de la lignine dans un réacteur imprimé en 3D, il est toujours très difficile de fournir des conseils rationnels pour une conception plus efficace et plus compacte du réacteur à flux et de l'électrocatalyseur efficace mais performant pour l'électrolyse de la lignine. Cette stratégie d'électrolyse de la lignine peut être élaborée plus avant pour générer des produits chimiques fins concomitants avec la coproduction d'hydrogène.

## Références

- (1) Emissions Gap Report 2024: No more hot air please! <https://wedocs.unep.org/20.500.11822/46404>.
- (2) Toward a safer and more resilient Canada, [Toward-a-safer-and-more-resilient-canada.pdf](#).
- (3) Poizot, P. and Dolhem, F. Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO<sub>2</sub> generating energy sources to greener electrochemical storage devices, *Energy Environ. Sci* **2011**, 4, 2003-2019, DOI: 10.1039/c0ee00731e.
- (4) Huang, L.; Wei, M.; Qi, R. Dong, C.L.; Dang, D.; Yang, C. C.; Xia C.; Chen, C.; Zaman, S.; Li, F. M.; You, B.; Xia B. Y. An integrated platinum-nanocarbon electrocatalyst for efficient oxygen reduction. *Nat Commun* **2022**, 13, 6703. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-34956-5>.
- (5) Konrad, E.; Nicolai, S.; Gustav, S.; Anders, W. J.; Armin H.; Pablo, C. J.; Pascal K.; Moritz, G.; Yu, P. K.; Primož, J.; Karl, J. J. M.; Bastian E.; Nejc, H.; María, E. E.; Matthias, A.; Serhiy, C. Benchmarking Fuel Cell Electrocatalysts Using Gas Diffusion Electrodes: Inter-lab Comparison and Best Practices. *ACS Energy Letters* **2022** 7 (2), 816-826. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c02659>.
- (6) Dustin, B.; Jinxiang, Z.; Sanjeev, M.; Zihan, L.; Dong, Y.; Yi, Z.; Ye, P.; Angang, D.; Ultralow platinum loading proton exchange membrane fuel cells: Performance losses and solutions, *Journal of Power Sources* **2021**, 490, 229515. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229515>.
- (7) Fu, F.; Yang, D.; Zhang, W.; Huan, W.; Xueqing, Q. Green self-assembly synthesis of porous lignin-derived carbon quasi-nanosheets for high-performance

supercapacitors. *Chem. Eng. J.* **2020**, 392, 123721-123721. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123721>.

- (8) Li, W.; Sun, H.; Wang, G.; Sui, W.; Dai, L.; Si, C. Lignin as a green and multifunctional alternative to phenol for resin synthesis. *Green Chem.*, **2023**, 25, 2241-2261. <https://doi.org/10.1039/D2GC04319J>.
- (9) Li, W.; Wang, G.; Sui, W.; Xu, T.; Li, Z.; Parvez, A. M.; Si, C. Facile and scalable preparation of cage-like mesoporous carbon from lignin-based phenolic resin and its application in supercapacitor electrodes. *Carbon* **2022**, 196, 819-827. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.05.053>.
- (10) Carbon Management: Bioeconomy and Beyond, [b5ace135-en.pdf](#).
- (11) Vinod, A.; Pulikkalparambil, H.; Jagadeesh, P.; Rangappa, S.M.; Siengchin, S. Recent advancements in lignocellulose biomass-based carbon fiber: Synthesis, properties, and applications, *Heliyon*, **2023**, 9, e13614, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13614>.
- (12) Du, Y.; Li, Y.; She, Q.; Zhu, X. Lignin-derived dual-doped carbon nanocomposites as low-cost electrocatalysts, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2023**, 663, 131105, [doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131105](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131105).
- (13) Song, J.; Wei, C.; Huang, Z.-F.; Liu, C.; Zeng, L.; Wang, X.; Xu, Z. J. A review on fundamentals for designing oxygen evolution electrocatalysts. *Chem Soc Rev* **2020**, 49, 2196. DOI <https://doi.org/10.1039/C9CS00607A>.
- (14) Bo, Y.; Sun, Y. Innovative Strategies for Electrocatalytic Water Splitting. *Accounts of Chemical Research* **2018** 51 (7), 1571-1580. DOI: [10.1021/acs.accounts.8b00002](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002).

- (15) Khan, R. J.; Lau, C. Y.; Guan, J.; Lam, C. H.; Zhao, J.; Ji, Y.; Wang, H.; Xu, J.; Lee, D.-J.; Leu, S.-Y. Recent advances of lignin valorization techniques toward sustainable aromatics and potential benchmarks to fossil refinery products. *Bioresour Technol* **2022**, *346*, 126419. [10.1016/j.biortech.2021.126419](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126419).
- (16) Kumaravel, S.; Thiruvengadam, P.; Karthick, K.; Sankar, S. S.; Karmakar, A.; Kundu, S. Green and sustainable route for oxidative depolymerization of lignin: new platform for fine chemicals and fuels. *Biotechnol Prog* **2021**, *37*, e3111. <https://doi.org/10.1002/btpr.3111>.
- (17) Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chem Rev* **2010**, *110* (6), 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>.
- (18) Belgacem, M. N. and G. A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. *Elsevier* **2011**, 201–224.
- (19) Chatterjee, S.; Clingenpeel, A.; McKenna, A.; Rios, O.; Johs, A. Synthesis and Characterization of Lignin-Based Carbon Materials with Tunable Microstructure. *RSC Adv* **2014**, *4* (9), 4743–4753. <https://doi.org/10.1039/c3ra46928j>.
- (20) Hatakeyama, H., Hatakeyama, T. (2009). Lignin Structure, Properties, and Applications. In: Abe, A., Dusek, K., Kobayashi, S. (eds) Biopolymers. Advances in Polymer Science, vol 232. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/12\\_2009\\_12](https://doi.org/10.1007/12_2009_12)
- (21) Saito, T.; Brown, R. H.; Hunt, M. A.; Pickel, D. L.; Pickel, J. M.; Messman, J. M.; Baker, F. S.; Keller, M.; Naskar, A. K. Turning Renewable Resources into Value-Added Polymer: Development of Lignin-Based Thermoplastic. *Green Chemistry* **2012**, *14* (12), 3295–3303. <https://doi.org/10.1039/c2gc35933b>.
- (22) Wang, S. X.; Yang, L.; Stubbs, L. P.; Li, X.; He, C. Lignin-Derived Fused Electrospun Carbon Fibrous Mats as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5* (23), 12275–12282. <https://doi.org/10.1021/am4043867>.

- (23) Hosseinaei, O.; Harper, D. P.; Bozell, J. J.; Rials, T. G. Improving Processing and Performance of Pure Lignin Carbon Fibers through Hardwood and Herbaceous Lignin Blends. *Int J Mol Sci* **2017**, *18* (7). <https://doi.org/10.3390/ijms18071410>.
- (24) Beauchet, R.; Monteil-Rivera, F.; Lavoie, J. M. Conversion of Lignin to Aromatic-Based Chemicals (L-Chems) and Biofuels (L-Fuels). *Bioresour Technol* **2012**, *121*, 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.061>.
- (25) Ma, C.; Kim, T. H.; Liu, K.; Ma, M. G.; Choi, S. E.; Si, C. Multifunctional Lignin-Based Composite Materials for Emerging Applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. Frontiers Media S.A. **2021**. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.708976>.
- (26) Ralph, J.; Lundquist, K.; Brunow, G.; Lu, F.; Kim, H.; Schatz, P. F.; Marita, J. M.; Hatfield, R. D.; Ralph, S. A.; Christensen, J. H.; Boerjan, W. *Lignins: Natural Polymers from Oxidative Coupling of 4-Hydroxyphenyl-Propanoids*; **2004**; Vol. 3.
- (27) Baliga, V.; Sharma, R.; Miser, D.; Mcgrath, T.; Hajaligol, M. *Physical Characterization of Pyrolyzed Tobacco and Tobacco Components*; 2003; Vol. 66. [www.elsevier.com/locate/jaap](http://www.elsevier.com/locate/jaap).
- (28) Belgacem, M. N. and G. A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. *Elsevier* **2011**.
- (29) Hockstad, L. and H. L. Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks. **2018**.
- (30) Robiger, B. and U. G. and P.-H. D. Base-Catalyzed Depolymerization of Lignin: History, Challenges and Perspectives. *Lignin-Trends and Applications* **2018**.
- (31) Bajwa, D. S.; Pourhashem, G.; Ullah, A. H.; Bajwa, S. G. A Concise Review of Current Lignin Production, Applications, Products and Their Environment Impact. *Ind Crops Prod* **2019**, *139*. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>.
- (32) Rong, Y.; Ji, N.; Yu, Z.; Diao, X.; Li, H.; Lei, Y.; Lu, X.; Fukuoka, A. Lignin Amination Valorization: Heterogeneous Catalytic Synthesis of Aniline and

- Benzylamine from Lignin-Derived Chemicals. *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry September **2021**, 6761–6788. <https://doi.org/10.1039/d1gc02741g>.
- (33) Future Use of Lignin in Value Added Products-A Roadmap for Possible Nordic/Baltic Innovation.<http://www.chalmers.se/gmv/EN/projects/lignimatch>
- (34) Luo, H.; Abu-Omar, M. M. Chemicals from Lignin. In *Encyclopedia of Sustainable Technologies*; Elsevier, 2017; 573–585. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10235-0>.
- (35) Vishtal, A.; Kraslawski, A. *Challenges of Lignins*; **2011**; Vol. 6.
- (36) Ghosh, T.; Ngo, T. D.; Kumar, A.; Ayranci, C.; Tang, T. Cleaning Carbohydrate Impurities from Lignin Using: *Pseudomonas Fluorescens*. *Green Chemistry* **2019**, 21 (7), 1648–1659. <https://doi.org/10.1039/c8gc03341b>.
- (37) Li, T.; Takkellapati, S. The Current and Emerging Sources of Technical Lignins and Their Applications. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2018**, 12 (5), 756–787. <https://doi.org/10.1002/bbb.1913>.
- (38) Yang, C.; Chen, H.; Peng, T.; Liang, B.; Zhang, Y.; Zhao, W. Lignin valorization toward value-added chemicals and fuels via electrocatalysis: A perspective, *Chinese Journal of Catalysis*, **2021**, 42, 1831-1842, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63839-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63839-1).
- (39) Viswanathan, V.; Wang, F.Y.-F. Theoretical analysis of the effect of particle size and support on the kinetics of oxygen reduction reaction on platinum nanoparticles, *Nanoscale* **2012**, 4 (16), 5110–5117.<https://doi.org/10.1039/C2NR30572K>.
- (40) Nesselberger, M. Ashton, S.; Meier, J.C.; Katsounaros, I.; Mayrhofer, K.J.J.; Arenz, M. The particle size effect on the oxygen reduction reaction activity of Pt catalysts: influence of electrolyte and relation to single crystal models, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 43, 17428–17433. DOI: 10.1021/ja207016u.
- (41) Gasteiger, H.A.; Kocha, S.S.; Sompalli, B.; Wagner, F.T. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEM- FCs,

- Appl. Catal. B-Environm.* **2005**, *56* (1-2), 9–35.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>.
- (42) Kumar, A.; Samadder, S. R. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste. *Waste Manag.* **2017**, *69*, 407–422. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.08.046.
- (43) Al-Shetwi, A. Q. Sustainable development of renewable energy integrated power sector: Trends, environmental impacts, and recent challenges. *Sci. Total Environ.* **2022**, *822*, 153645. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153645.
- (44) Shalini, S.; Naveen, T.B.; Durgalakshmi, D.; Balakumar, S. R.; Rakkesh, A. Progress in flexible supercapacitors for wearable electronics using graphene-based organic frameworks, *Journal of Energy Storage*, **2024**, *86*, Part B, 111260, <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111260>.
- (45) Zhu, Y.; Murali, S.; Stoller, M.D.; Ganesh, K. J.; Cai, W.; Ferreira, P.J.; Pirkle, A. Wallace, R.M.; Cychosz, K.A.; Thommes, M.; Su, D.; Stach, E.A.; Ruoff, R.S. Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene. *Science* **2011**, *332*, 1537–1541, <https://doi.org/10.1126/science.1200770>.
- (46) Yeon, S.-H.; Kim, D.-H.; Lee, S.-H.; Nam, S.-S.; Park, S.-K.; So, J. Y.; Shin, K.H.; Jin, C.S.; Park, Y.; Kang, Y.C. High microporosity of carbide-derived carbon prepared from a vacuum-treated precursor for energy storage devices. *Carbon* **2017**, *118*, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.063>.
- (47) Zhao, J., Lai, C., Dai, Y. Xie, J. Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material. *Materials Letters* **2007**, *61*, 4639–4642. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.071>.
- (48) Lee, Y.J; Kim, G. P.; Bang, Y.; Yi, J.; Seo, J.G.; Song, I. K. Activated carbon aerogel containing graphene as electrode material for supercapacitor. *Materials Research Bulletin* **2014**, *50*, 240–245, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.11.021>.

- (49) Rodríguez-Fernández, J.-E.; Rojo, M.; Avilés-Moreno, J.R.; Ocón, P. Clean H<sub>2</sub> Production by Lignin-Assisted Electrolysis in a Polymer Electrolyte Membrane Flow Reactor. *Materials* **2023**, *16*, 3525. <https://doi.org/10.3390/ma16093525>.
- (50) Carrette, L.; Friedrich, K. Andreas; Stimming, U. *Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications*; **2000**; Vol. 1.
- (51) Fan, J. ; Chen, M. ; Zhao, Z. *et al.* Bridging the gap between highly active oxygen reduction reaction catalysts and effective catalyst layers for proton exchange membrane fuel cells. *Nat Energy* **2021**, *6*, 475–486 (). <https://doi.org/10.1038/s41560-021-00824-7>.
- (52) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Chemical Reviews* **2016**, *116*, 3594-3657 DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00462.
- (53) Zamel, N.; Li, X. Effective Transport Properties for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells - With a Focus on the Gas Diffusion Layer. *Progress in Energy and Combustion Science*. **2013**, 111–146. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.07.002>.
- (54) Heijden, O.; Park, S.; Vos, R.E; Jordy J.; Eggebeen, J.; Marc T. Tafel Slope Plot as a Tool to Analyze Electrocatalytic Reactions M. Koper, *ACS Energy Letters* **2024**, *9*, 1871-1879, DOI: 10.1021/acsenergylett.4c00266.
- (55) Zitolo, A. and G. V. and A. V. and S. M.-T. and M. T. and S. L. and F. E. and J. F. Identification of Catalytic Sites for Oxygen Reduction in Iron-and Nitrogen-Doped Graphene Materials. *Nat Mater* **2015**.
- (56) Borges Honorato, A. M.; Khalid, M.; Dai, Q.; Pessan, L. A. Nitrogen and Sulfur Co-Doped Fibrous-like Carbon Electrocatalyst Derived from Conductive Polymers for Highly Active Oxygen Reduction Catalysis. *Synth Met* **2020**, 264. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116383>.
- (57) Jiang, W. J.; Gu, L.; Li, L.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Zhang, L. J.; Wang, J. Q.; Hu, J. S.; Wei, Z.; Wan, L. J. Understanding the High Activity of Fe-N-C Electrocatalysts

- in Oxygen Reduction: Fe/Fe<sub>3</sub>C Nanoparticles Boost the Activity of Fe-Nx. *J Am Chem Soc* **2016**, *138* (10), 3570–3578. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00757>.
- (58) Feng, L.; Sun, X.; Yao, S.; Liu, C.; Xing, W.; Zhang, J. Electrocatalysts and Catalyst Layers for Oxygen Reduction Reaction. In *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*; Elsevier B.V., **2014**; 67–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63278-4.00003-3>.
- (59) Lazaridis, T. and S. B. M. and G. H. A. and E.-S. H. A. Capabilities and Limitations of Rotating Disk Electrodes versus Membrane Electrode Assemblies in the Investigation of Electrocatalysts. *Nat Catal* **2022**, *5*, 363–373.
- (60) Thorarinsdottir, A.E., Erdosy, D.P., Costentin, C. *et al.* Enhanced activity for the oxygen reduction reaction in microporous water. *Nat Catal* **2023**, *6*, 425–434. <https://doi.org/10.1038/s41929-023-00958-9>
- (61) Saravanakumar, R.; Pirabakaran, P.; Abukhaled, M.; Rajendran, L. Theoretical Analysis of Voltammetry at a Rotating Disk Electrode in the Absence of Supporting Electrolyte. *Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124*, 443–450. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b07191>.
- (62) Lin, C.; Compton, R. G. Understanding Mass Transport Influenced Electrocatalysis at the Nanoscale via Numerical Simulation. *Current Opinion in Electrochemistry*. Elsevier B.V. April 1, **2019**, 186–199. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.08.001>.
- (63) Wang, M.; Wu, Z.; Dai, L. Graphitic Carbon Nitrides Supported by Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *753*, 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.05.012>.
- (64) Yang, B.; Yu, X.; Hou, J.; Xiang, Z. Secondary Reduction Strategy Synthesis of Pt–Co Nanoparticle Catalysts towards Boosting the Activity of Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Particuology* **2023**, *79*, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2022.11.010>.

- (65) Adzic, R. R.; Wang, J; Ocko, B. M. *Structure Of Metal Adlayers During The Course Of Electrocatalytic Reactions: O<sub>2</sub> Reduction On Au (111) With Ti Adlayers In Acid Solutions*; **1995**; Vol. 40.
- (66) Narita, E.; Lawson, F.; Han, K.N. Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions, *Hydrometallurgy*, **1983**, 10, 21-37. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90074-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90074-9).
- (67) Desmond T.; Modeling Oxygen Solubility in Water and Electrolyte Solutions *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, 805-812 DOI: 10.1021/ie990577t
- (68) Tromans, D. *Oxygen Solubility Modeling in Inorganic Solutions: Concentration, Temperature and Pressure Effects*; **1998**, 50. 279-296.
- (69) Narita, E.; Lawson, F.; Han, K.N. Solubility of oxygen in aqueous electrolyte solutions, *Hydrometallurgy* **1983**, 10, 21-37. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90074-9](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90074-9).
- (70) Jin, W.; Du, H.; Zheng, S.; Xu, H.; Zhang, Y. Comparison of the Oxygen Reduction Reaction between NaOH and KOH Solutions on a Pt Electrode: The Electrolyte-Dependent Effect. *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114 (19), 6542–6548. <https://doi.org/10.1021/jp102367u>.
- (71) Xia, Y. F.; Guo, P.; Li, J. Z.; Zhao, L.; Sui, X. L.; Wang, Y.; Wang, Z. B. How to Appropriately Assess the Oxygen Reduction Reaction Activity of Platinum Group Metal Catalysts with Rotating Disk Electrode. *iScience* **2021**, 24. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.103024>.
- (72) Mayrhofer, K. J. J.; Strmcnik, D.; Blizanac, B. B.; Stamenkovic, V.; Arenz, M.; Markovic, N. M. Measurement of Oxygen Reduction Activities via the Rotating Disc Electrode Method: From Pt Model Surfaces to Carbon-Supported High Surface Area Catalysts. *Electrochim Acta* **2008**, 53 (7), 3181–3188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.057>.

- (73) Kim, H. W.; Bukas, V. J.; Park, H.; Park, S.; Diederichsen, K. M.; Lim, J.; Cho, Y. H.; Kim, J.; Kim, W.; Han, T. H.; Voss, J.; Luntz, A. C.; McCloskey, B. D. Mechanisms of Two-Electron and Four-Electron Electrochemical Oxygen Reduction Reactions at Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide. *ACS Catal* **2020**, *10* (1), 852–863. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04106>.
- (74) Bonakdarpour, A.; Dahn, T. R.; Atanasoski, R. T.; Debe, M. K.; Dahn, J. R. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Release during Oxygen Reduction Reaction on Pt Nanoparticles. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2008**, *11* (11). <https://doi.org/10.1149/1.2978090>.
- (75) Zhang, J. and W. J. and Z. H. PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis. Technology and Engineering, Newness, Elsevier, **2013**.
- (76) Dan, M.; Zhong, R.; Hu, S.; Wu, H.; Zhou, Liu, Z.Q. Strategies and challenges on selective electrochemical hydrogen peroxide production: Catalyst and reaction medium design, *Chem Catalysis*, **2022**, *2*, 2022, 1919-1960, <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.06.002>.
- (77) Kim, M.; Park, J. N.; Kim, H.; Song, S.; Lee, W. H. The Preparation of Pt/C Catalysts Using Various Carbon Materials for the Cathode of PEMFC. *J Power Sources* **2006**, *163* (1 SPEC. ISS.), 93–97. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.057>.
- (78) Kongkanand, A.; Mathias, M. F. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Physical Chemistry Letters*. American Chemical Society **2016**, *7*(7) 1127–1137. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00216>.
- (79) Toyota Technical Review **2021**, Vol. 6, Toyota Technical Review Vol.66 (global.toyota).
- (80) Stephens, I. E. L. and R. J. and C. I. Toward Sustainable Fuel Cells. *Science* **2016**, *16* (354), 1378-1379 DOI: 10.1126/science. aal3303.
- (81) Banham, D.; Ye, S. Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: An Industrial

- Perspective. *ACS Energy Letters*. American Chemical Society March **2017**, 10, 629–638. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00644>.
- (82) Gasteiger, H. A.; Panels, J. E.; Yan, S. G. Dependence of PEM Fuel Cell Performance on Catalyst Loading. In *Journal of Power Sources*; **2004**; Vol. 127, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.013>.
- (83) *Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan Fuel Cell Technologies Office*. [http://hydrogen.energy.gov/pdfs/program\\_plan2011.pdf](http://hydrogen.energy.gov/pdfs/program_plan2011.pdf).
- (84) Weber, A. Z.; Kusoglu, A. Unexplained Transport Resistances for Low-Loaded Fuel-Cell Catalyst Layers. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2 (41), 17207–17211. <https://doi.org/10.1039/C4TA02952F>.
- (85) Schuler, T.; Chowdhury, A.; Freiberg, A. T.; Sneed, B.; Spingler, F. B.; Tucker, M. C.; More, K. L.; Radke, C. J.; Weber, A. Z. Fuel-Cell Catalyst-Layer Resistance via Hydrogen Limiting-Current Measurements. *J Electrochem Soc* **2019**, 166 (7), F3020–F3031. <https://doi.org/10.1149/2.0031907jes>.
- (86) Ye, W.; Chen, S.; Lin, Y.; Yang, L.; Chen, S.; Zheng, X.; Qi, Z.; Wang, C.; Long, R.; Chen, M.; Zhu, J.; Gao, P.; Song, L.; Jiang, J.; Xiong, Y. Precisely Tuning the Number of Fe Atoms in Clusters on N-Doped Carbon toward Acidic Oxygen Reduction Reaction. *Chem* **2019**, 5 (11), 2865–2878. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.07.020>.
- (87) Zhang, L.; Yang, T.; Zang, W.; Kou, Z.; Ma, Y.; Waqar, M.; Liu, X.; Zheng, L.; Pennycook, S. J.; Liu, Z.; Loh, X. J.; Shen, L.; Wang, J. Quasi-Paired Pt Atomic Sites on Mo<sub>2</sub>C Promoting Selective Four-Electron Oxygen Reduction. *Advanced Science* **2021**, 8 (18). <https://doi.org/10.1002/advs.202101344>.
- (88) Zhu, X.; Tan, X.; Wu, K.; Haw, S.; Pao, C.; Su, B.; Jiang, J.; Smith, S. C.; Chen, J.; Amal, R.; Lu, X. Intrinsic ORR Activity Enhancement of Pt Atomic Sites by Engineering the *d*-Band Center via Local Coordination Tuning. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60 (40), 21911–21917. <https://doi.org/10.1002/anie.202107790>.

- (89) Zhang, T.; Han, X.; Yang, H.; Han, A.; Hu, E.; Li, Y.; Yang, X.; Wang, L.; Liu, J.; Liu, B. Atomically Dispersed Nickel(I) on an Alloy-Encapsulated Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Array for High-Performance Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (29), 12055–12061. <https://doi.org/10.1002/anie.202002984>.
- (90) Sánchez-Sánchez, C. M.; Solla-Gullón, J.; Vidal-Iglesias, F. J.; Aldaz, A.; Montiel, V.; Herrero, E. Imaging Structure Sensitive Catalysis on Different Shape-Controlled Platinum Nanoparticles. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (16), 5622–5624. <https://doi.org/10.1021/ja100922h>.
- (91) Wang, Z.-B.; Yin, G.-P.; Shi, P.-F. Effects of Ozone Treatment of Carbon Support on Pt–Ru/C Catalysts Performance for Direct Methanol Fuel Cell. *Carbon N Y* **2006**, *44* (1), 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.043>.
- (92) Schonvogel, D.; Hülstede, J.; Wagner, P.; Kruusenberg, I.; Tammeveski, K.; Dyck, A.; Agert, C.; Wark, M. Stability of Pt Nanoparticles on Alternative Carbon Supports for Oxygen Reduction Reaction. *J Electrochem Soc* **2017**, *164* (9), F995–F1004. <https://doi.org/10.1149/2.1611709jes>.
- (93) Nunes, M.; Fernandes, D. M.; Morales, M. V.; Rodríguez-Ramos, I.; Guerrero-Ruiz, A.; Freire, C. Cu-Based N-Doped/Undoped Graphene Nanocomposites as Electrocatalysts for the Oxygen Reduction. *J Appl Electrochem* **2019**, *49* (7), 693–703. <https://doi.org/10.1007/s10800-019-01317-y>.
- (94) Watanabe, M.; Sei, H.; Stonehart, P. The Influence of Platinum Crystallite Size on the Electroreduction of Oxygen. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* **1989**, *261* (2), 375–387. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)85006-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)85006-5).
- (95) Bruno, M. M.; Petruccelli, M. A.; Viva, F. A.; Corti, H. R. Mesoporous Carbon Supported PtRu as Anode Catalyst for Direct Methanol Fuel Cell: Polarization Measurements and Electrochemical Impedance Analysis of Mass Transport. *Int J Hydrogen Energy* **2013**, *38* (10), 4116–4123. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.026>.

- (96) Arbizzani, C.; Beninati, S.; Manferrari, E.; Soavi, F.; Mastragostino, M. Cryo- and Xerogel Carbon Supported PtRu for DMFC Anodes. *J Power Sources* **2007**, *172* (2), 578–586. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.05.041>.
- (97) Xie, M.; Chu, T.; Wang, X.; Li, B.; Yang, D.; Ming, P.; Zhang, C. Effect of Mesoporous Carbon on Oxygen Reduction Reaction Activity as Cathode Catalyst Support for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Int J Hydrogen Energy* **2022**, *47* (65), 28074–28085. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.131>.
- (98) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J Phys Chem B* **1999**, *103* (37), 7743–7746. <https://doi.org/10.1021/jp991673a>.
- (99) Banham, D.; Feng, F.; Pei, K.; Ye, S.; Birss, V. Effect of Carbon Support Nanostructure on the Oxygen Reduction Activity of Pt/C Catalysts. *J Mater Chem A Mater* **2013**, *1* (8), 2812. <https://doi.org/10.1039/c2ta00868h>.
- (100) Cheon, J. Y.; Ahn, C.; You, D. J.; Pak, C.; Hur, S. H.; Kim, J.; Joo, S. H. Ordered Mesoporous Carbon–Carbon Nanotube Nanocomposites as Highly Conductive and Durable Cathode Catalyst Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (4), 1270–1283. <https://doi.org/10.1039/C2TA00076H>.
- (101) Perini, L.; Durante, C.; Favaro, M.; Perazzolo, V.; Agnoli, S.; Schneider, O.; Granozzi, G.; Gennaro, A. Metal–Support Interaction in Platinum and Palladium Nanoparticles Loaded on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon for Oxygen Reduction Reaction. *ACS Appl Mater Interfaces* **2015**, *7* (2), 1170–1179. <https://doi.org/10.1021/am506916y>.
- (102) Cheng, K.; Kou, Z.; Zhang, J.; Jiang, M.; Wu, H.; Hu, L.; Yang, X.; Pan, M.; Mu, S. Ultrathin Carbon Layer Stabilized Metal Catalysts towards Oxygen Reduction. *J Mater Chem A Mater* **2015**, *3* (26), 14007–14014. <https://doi.org/10.1039/C5TA02386F>.
- (103) Longhi, M.; Marzorati, S.; Checchia, S.; Sacchi, B.; Santo, N.; Zaffino, C.; Scavini, M. Sugar-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction. Effects of the Functionalization of the Nitrogen Precursors on the Electrocatalytic Activity.

*Electrochim Acta* **2016**, 222, 781–792.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.036>.

- (104) Lai, C.; Kolla, P.; Zhao, Y.; Fong, H.; Smirnova, A. L. Lignin-Derived Electrospun Carbon Nanofiber Mats with Supercritically Deposited Ag Nanoparticles for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Fuel Cells. *Electrochim Acta* **2014**, 130, 431–438. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.006>.
- (105) Zhang, X.; Yu, D.; Zhang, Y.; Guo, W.; Ma, X.; He, X. Nitrogen- and Sulfur-Doped Carbon Nanoplatelets via Thermal Annealing of Alkaline Lignin with Urea as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *RSC Adv* **2016**, 6 (106), 104183–104192. <https://doi.org/10.1039/C6RA21958F>.
- (106) Li, Y.; Li, M.; Jiang, L.; Lin, L.; Cui, L.; He, X. Advanced Oxygen Reduction Reaction Catalyst Based on Nitrogen and Sulfur Co-Doped Graphene in Alkaline Medium. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16 (42), 23196–23205. <https://doi.org/10.1039/C4CP02528H>.
- (107) Zhu, C.; Dong, S. Recent Progress in Graphene-Based Nanomaterials as Advanced Electrocatalysts towards Oxygen Reduction Reaction. *Nanoscale* **2013**, 5 (5), 1753. <https://doi.org/10.1039/c2nr33839d>.
- (108) Zhang, J.; Zhang, C.; Zhao, Y.; Amiin, I. S.; Zhou, H.; Liu, X.; Tang, Y.; Mu, S. Three Dimensional Few-Layer Porous Carbon Nanosheets towards Oxygen Reduction. *Appl Catal B* **2017**, 211, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.038>.
- (109) Gao, S.; Li, X.; Li, L.; Wei, X. A Versatile Biomass Derived Carbon Material for Oxygen Reduction Reaction, Supercapacitors and Oil/Water Separation. *Nano Energy* **2017**, 33, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.045>.
- (110) Lim, M.; Khalid, M.; Shahgaldi, S.; Li, X. Development of Non-Spherical Platinum Nanoparticles on Carbon Supports for Oxygen Reduction Reaction. *Catalysts* **2023**, 13 (10), 1322. <https://doi.org/10.3390/catal13101322>.

- (111) Fievet, F.; Lagier, J.P.; Blin, B.; Beaudoin, B.; Figlarz, M.; Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and submicron size metal particles, *Solid State Ionics* **1989**, 32–33, (1), 198-205, [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90222-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90222-1).
- (112) Xing, T.; Sunarso, J.; Yang, W.; Yin, Y.; Glushenkov, A. M.; Li, L. H.; Howlett, P. C.; Chen, Y. Ball Milling: A Green Mechanochemical Approach for Synthesis of Nitrogen Doped Carbon Nanoparticles. *Nanoscale* **2013**, 5 (17), 7970. <https://doi.org/10.1039/c3nr02328a>.
- (113) Jeon, I.-Y.; Shin, Y.-R.; Sohn, G.-J.; Choi, H.-J.; Bae, S.-Y.; Mahmood, J.; Jung, S.-M.; Seo, J.-M.; Kim, M.-J.; Wook Chang, D.; Dai, L.; Baek, J.-B. Edge-Carboxylated Graphene Nanosheets via Ball Milling. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109 (15), 5588–5593. <https://doi.org/10.1073/pnas.1116897109>.
- (114) Datye, A.K.; Electron microscopy of catalysts: recent achievements and future prospects, *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, 144-154, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00113-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00113-6).
- (115) Harlow, G.S; Lundgren, E.; Escribano, M.E. Recent advances in surface x-ray diffraction and the potential for determining structure-sensitivity relations in single-crystal electrocatalysis, *Current Opinion in Electrochemistry*, **2020**, 23, 162-173, <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.08.005>.
- (116) Bom, D.; Andrews, R.; Jacques, D.; Anthony, J.; Chen, B.; Meier, M.S.; Selegue, J.P. Thermogravimetric Analysis of the Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes: Evidence for the Role of Defect Sites in Carbon Nanotube Chemistry, *Nano Letters* **2002**, 2, 615-619, DOI: 10.1021/nl020297u.
- (117) Kim, J.; Anawati, J. Azimi, G. Matrix complexity effect on platinum group metals analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom* **2018**, 33, 1310-1321. [doi.org/10.1039/C8JA00158H](https://doi.org/10.1039/C8JA00158H).
- (118) Zou, J.; Fan, C.; Jiang, Y.; Liu, X.; Zhou, W.; Xu, H. ; Huang, L. A preliminary study on assessing the Brunauer-Emmett-Teller analysis for disordered

- carbonaceous materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2021**, 327, 111411, 1387-1811, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111411>.
- (119) Artyushkova, K.; Serov, A.; Doan, H.; Danilovic, N.; Capuano, C.B.; Sakamoto, T.; Kishi, H.; Yamaguchi, S.; Mukerjee, S.; Atanassov, P. Application of X-ray photoelectron spectroscopy to studies of electrodes in fuel cells and electrolyzers, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2019**, 231, 127-139, <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.12.006>.
- (120) Chen, M.; Liu, D.; Qiao, L.; Zhou, P.; Feng, J.; Ng, K.W.; Liu, Q.; Wang, S.; Pan, H.; In-situ/operando Raman techniques for in-depth understanding on electrocatalysis, *Chemical Engineering Journal* **2023**, 461, 141939, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141939>.
- (121) Bhuvanendran, N.; Ravichandran, S.; Xu, Q.; Maiyalagan, T.; Su, H. A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review, *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, 47, 7113-7138, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.072>.
- (122) 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. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0378-6>.
- (123) Quentin M.; Shiyang, L.; Karin, C.; Ying Da W.; Chuan, Zhao. Operando monitoring of the evolution of triple-phase boundaries in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2023**, 557, 232539, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232539>.

- (124) Zhang, Y.; Lu, L.; Zhang, S.; Lv, Z.; Yang, D.; Liu, J.; Chen, Y.; Tian, X.; Jin, H.; Song, W. Biomass Chitosan Derived Cobalt/Nitrogen Doped Carbon Nanotubes for the Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *J Mater Chem A Mater* **2018**, 6 (14), 5740–5745. <https://doi.org/10.1039/C7TA11258K>.
- (125) Zhang, X.; Yu, D.; Zhang, Y.; Guo, W.; Ma, X.; He, X. Nitrogen- and Sulfur-Doped Carbon Nanoplatelets via Thermal Annealing of Alkaline Lignin with Urea as Efficient Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *RSC Adv* **2016**, 6 (106), 104183-104192. <https://doi.org/10.1039/C6RA21958F>.
- (126) Wang, W.; Liu, S.; Liu, Y.; Jing, W.; Zhao, R.; Lei, Z. Phenolic Resin/Chitosan Composite Derived Nitrogen-Doped Carbon as Highly Durable and Anti-Poisoning Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Int J Hydrogen Energy* **2017**, 42 (43), 26704–26712. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.024>.
- (127) Wang, X.; Fang, J.; Liu, X.; Zhang, X.; Lv, Q.; Xu, Z.; Zhang, X.; Zhu, W.; Zhuang, Z. Converting Biomass into Efficient Oxygen Reduction Reaction Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Sci China Mater* **2020**, 63 (4), 524–532. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-1224-5>.
- (128) Fiévet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J.-Y.; Sicard, L.; Viau, G. The polyol process: a unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions *Chem Soc Rev* **2018**, 47, 5187-5233. <https://doi.org/10.1039/C7CS00777A>.
- (129) Chung, D. Y.; Jun, S. W.; Yoon, G.; Kwon, S. G.; Shin, D. Y.; Seo, P.; Yoo, J. M.; Shin, H.; Chung, Y.-H.; Kim, H.; Mun, B. S.; Lee, K.-S.; Lee, N.-S.; Yoo, S. J.; Lim, D.-H.; Kang, K.; Sung, Y.-E.; Hyeon, T. Highly Durable and Active PtFe Nanocatalyst for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. *J Am Chem Soc* **2015**, 137 (49), 15478–15485. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09653>.
- (130) Guo, L.; Jiang, W.-J.; Zhang, Y.; Hu, J.-S.; Wei, Z.-D.; Wan, L.-J. Embedding Pt Nanocrystals in N-Doped Porous Carbon/Carbon Nanotubes toward Highly Stable

- Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal* **2015**, 5 (5), 2903–2909. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00117>.
- (131) Li, Z.; Zou, J.; Xi, X.; Fan, P.; Zhang, Y.; Peng, Y.; Banham, D.; Yang, D.; Dong, A. Native Ligand Carbonization Renders Common Platinum Nanoparticles Highly Durable for Electrocatalytic Oxygen Reduction: Annealing Temperature Matters. *Advanced Materials* **2022**, 34 (26). <https://doi.org/10.1002/adma.202202743>.
- (132) Rao, C.; Trivedi, D. Chemical and Electrochemical Depositions of Platinum Group Metals and Their Applications. *Coord Chem Rev* **2005**, 249 (5–6), 613–631. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.08.015>.
- (133) Lee, S.-Y.; Aris, R. The Distribution of Active Ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation. *Catalysis Reviews* **1985**, 27 (2), 207–340. <https://doi.org/10.1080/01614948508064737>.
- (134) Zhou, P.; Lee, R.; Claye, A.; Fischer, J. E. Layer Disorder in Carbon Anodes. *Carbon N Y* **1998**, 36 (12), 1777–1781. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00126-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00126-2).
- (135) Shah, M. A. Growth of Uniform Nanoparticles of Platinum by an Economical Approach at Relatively Low Temperature. *Scientia Iranica* **2012**, 19 (3), 964–966. <https://doi.org/10.1016/j.scient.2012.02.027>.
- (136) Garsany, Y.; Baturina, O. A.; Swider-Lyons, K. E.; Kocha, S. S. Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Anal Chem* **2010**, 82 (15), 6321–6328. <https://doi.org/10.1021/ac100306c>.
- (137) HAN, K.; MOON, Y.; HAN, O.; HWANG, K.; KIM, I.; KIM, H. Heat Treatment and Potential Cycling Effects on Surface Morphology, Particle Size, and Catalytic Activity of Pt/C Catalysts Studied by <sup>13</sup>C NMR, TEM, XRD and CV. *Electrochem commun* **2007**, 9 (2), 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.09.027>.

- (138) Chung, D. Y.; Jun, S. W.; Yoon, G.; Kwon, S. G.; Shin, D. Y.; Seo, P.; Yoo, J. M.; Shin, H.; Chung, Y.-H.; Kim, H.; Mun, B. S.; Lee, K.-S.; Lee, N.-S.; Yoo, S. J.; Lim, D.-H.; Kang, K.; Sung, Y.-E.; Hyeon, T. Highly Durable and Active PtFe Nanocatalyst for Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (49), 15478–15485. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09653>.
- (139) Guo, L.; Jiang, W.-J.; Zhang, Y.; Hu, J.-S.; Wei, Z.-D.; Wan, L.-J. Embedding Pt Nanocrystals in N-Doped Porous Carbon/Carbon Nanotubes toward Highly Stable Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catal* **2015**, *5* (5), 2903–2909. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00117>.
- (140) Li, Z.; Zou, J.; Xi, X.; Fan, P.; Zhang, Y.; Peng, Y.; Banham, D.; Yang, D.; Dong, A. Native Ligand Carbonization Renders Common Platinum Nanoparticles Highly Durable for Electrocatalytic Oxygen Reduction: Annealing Temperature Matters. *Advanced Materials* **2022**, *34* (26). <https://doi.org/10.1002/adma.202202743>.
- (141) Garsany, Y.; Baturina, O. A.; Swider-Lyons, K. E.; Kocha, S. S. Experimental Methods for Quantifying the Activity of Platinum Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction. *Anal Chem* **2010**, *82* (15), 6321–6328. <https://doi.org/10.1021/ac100306c>.
- (142) Shahgaldi, S.; Zhao, J.; Alaefour, I.; Li, X. Investigation of Catalytic vs Reactant Transport Effect of Catalyst Layers on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance. *Fuel* **2017**, *208*, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.035>.
- (143) Sun, Y.; Polani, S.; Luo, F.; *et al.* Advancements in cathode catalyst and cathode layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Nat Commun* **2021**, *12*, 5984. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25911-x>.
- (144) Kongkanand, A.; Gu, W.; Mathias M. F.; Proton-Exchange Membrane Fuel Cells with Low-Pt Content. *Fuel Cells and Hydrogen Production* **2019**. [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7789-5\\_1022](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7789-5_1022).
- (145) Quentin M.; Shiyang, L.; Karin, C.; Ying Da W.; Chuan, Zhao. Operando monitoring of the evolution of triple-phase boundaries in proton exchange

membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, **2023**, 557, 232539, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232539>.

- (146) Dou, Y.; Sun, L.; Ren, J.; Dong, L. Opportunities and Future Challenges in Hydrogen Economy for Sustainable Development. *Hydrog. Econ. Supply Chain. Life Cycle Anal. Energy Transit. Sustain.* **2017**, 277–305. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811132-1.00010-9>.
- (147) *World Energy Outlook 2018 – Analysis - IEA*. <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2018> (accessed 2023-02-4).
- (148) El-Kady, M. F.; Ihns, M.; Li, M.; Hwang, J. Y.; Mousavi, M. F.; Chaney, L.; Lech, A. T.; Kaner, R. B. Engineering Three-Dimensional Hybrid Supercapacitors and Microsupercapacitors for High-Performance Integrated Energy Storage. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2015**, 112 (14), 4233–4238. <https://doi.org/https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1420398112>.
- (149) Horn, M.; MacLeod, J.; Liu, M.; Webb, J.; Motta, N. Supercapacitors: A New Source of Power for Electric Cars? *Econ. Anal. Policy* **2019**, 61, 93–103. <https://doi.org/10.1016/J.EAP.2018.08.003>.
- (150) Simon, P.; Gogotsi, Y. Capacitive Energy Storage in Nanostructured Carbon-Electrolyte Systems. *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46 (5), 1094–1103. [https://doi.org/10.1021/AR200306B/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2011-00306B\\_0008.GIF](https://doi.org/10.1021/AR200306B/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AR-2011-00306B_0008.GIF).
- (151) Chio, C.; Sain, M.; Qin, W. Lignin Utilization: A Review of Lignin Depolymerization from Various Aspects. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2019**, 107, 232–249. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.03.008>.
- (152) Han, J.; Jeong, S. Y.; Lee, J. H.; Choi, J. W.; Lee, J. W.; Roh, K. C. Structural and

- Electrochemical Characteristics of Activated Carbon Derived from Lignin-Rich Residue. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7* (2), 2471–2482. [https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B05351/SUPPL\\_FILE/SC8B05351\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B05351/SUPPL_FILE/SC8B05351_SI_001.PDF).
- (153) Ponnusamy, V. K.; Nguyen, D. D.; Dharmaraja, J.; Shobana, S.; Banu, J. R.; Saratale, R. G.; Chang, S. W.; Kumar, G. A Review on Lignin Structure, Pretreatments, Fermentation Reactions and Biorefinery Potential. *Bioresour. Technol.* **2019**, *271*, 462–472. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.09.070>.
- (154) Wen, C.; Lu, M.; Zhao, M.; Zhu, J.; Li, M.; Shang, J.; Shan, Y.; Song, C. Co-Based Catalysts Supported on Ceria with Different Shape Structures for Hydrodeoxygenation of Guaiacol. *Energy and Fuels* **2022**, *36* (24), 14986–14993. [https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C02913/SUPPL\\_FILE/E2C02913\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C02913/SUPPL_FILE/E2C02913_SI_001.PDF).
- (155) Karaaslan, M. A.; Lin, L. T.; Ko, F.; Renneckar, S. Carbon Aerogels From Softwood Kraft Lignin for High Performance Supercapacitor Electrodes. *Front. Mater.* **2022**, *9*, 312. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2022.894061/BIBTEX>.
- (156) Saha, D.; Li, Y.; Bi, Z.; Chen, J.; Keum, J. K.; Hensley, D. K.; Grappe, H. A.; Meyer, H. M.; Dai, S.; Paranthaman, M. P.; Naskar, a. K. Studies on Supercapacitor Electrode Material from Activated Lignin-Derived Mesoporous Carbon. *Langmuir* **2014**, *30* (3), 900–910. <https://doi.org/10.1021/la404112m>.
- (157) Peng, K.; Zhang, J.; Yang, J.; Lin, L.; Gan, Q.; Yang, Z.; Chen, Y.; Feng, C. Green Conductive Hydrogel Electrolyte with Self-Healing Ability and Temperature Adaptability for Flexible Supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (34), 39404–39419. [https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C11973/SUPPL\\_FILE/AM2C11973\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.2C11973/SUPPL_FILE/AM2C11973_SI_001.PDF).

- (158) Bährle, C.; Nick, T. U.; Bennati, M.; Jeschke, G.; Vogel, F. High-Field Electron Paramagnetic Resonance and Density Functional Theory Study of Stable Organic Radicals in Lignin: Influence of the Extraction Process, Botanical Origin, and Protonation Reactions on the Radical g Tensor. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (24), 6475–6482.  
[https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.5B02200/SUPPL\\_FILE/JP5B02200\\_SI\\_001.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.5B02200/SUPPL_FILE/JP5B02200_SI_001.PDF).
- (159) Jyothibas, J. P.; Wang, R. H.; Tien, Y. C.; Kuo, C. C.; Lee, R. H. Lignin-Derived Quinone Redox Moieties for Bio-Based Supercapacitors. *Polym. 2022, Vol. 14, Page 3106* **2022**, *14* (15), 3106. <https://doi.org/10.3390/POLYM14153106>.
- (160) Kim, S. K.; Kim, Y. K.; Lee, H.; Lee, S. B.; Park, H. S. Superior Pseudocapacitive Behavior of Confined Lignin Nanocrystals for Renewable Energy-Storage Materials. *ChemSusChem* **2014**, *7* (4), 1094–1101.  
<https://doi.org/10.1002/CSSC.201301061>.
- (161) Dianat, N.; Rahmanifar, M. S.; Noori, A.; El-Kady, M. F.; Chang, X.; Kaner, R. B.; Mousavi, M. F. Polyaniline-Lignin Interpenetrating Network for Supercapacitive Energy Storage. *Nano Lett.* **2021**, *21* (22), 9485–9493.  
[https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.1C02843/SUPPL\\_FILE/NL1C02843\\_SI\\_003.PDF](https://doi.org/10.1021/ACS.NANOLETT.1C02843/SUPPL_FILE/NL1C02843_SI_003.PDF).
- (162) Jha, S.; Mehta, S.; Chen, Y.; Renner, P.; Sankar, S. S.; Parkinson, D.; Kundu, S.; Liang, H. NiWO<sub>4</sub> Nanoparticle Decorated Lignin as Electrodes for Asymmetric Flexible Supercapacitors. *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8* (10), 3418–3430.  
<https://doi.org/10.1039/C9TC05811G>.
- (163) Lota, G.; Milczarek, G. The Effect of Lignosulfonates as Electrolyte Additives on the Electrochemical Performance of Supercapacitors. *Electrochem. commun.*

**2011**, *13* (5), 470–473. <https://doi.org/10.1016/J.ELECOM.2011.02.023>.

- (164) Braun, J. L.; Holtman, K. M.; Kadla, J. F. Lignin-Based Carbon Fibers: Oxidative Thermostabilization of Kraft Lignin. *Carbon N. Y.* **2005**, *43* (2), 385–394. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2004.09.027>.
- (165) Matsumoto, T.; Mochida, I. A Structural Study on Oxidative Stabilization of Mesophase Pitch Fibers Derived from Coaltar. *Carbon N. Y.* **1992**, *30* (7), 1041–1046. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(92\)90134-I](https://doi.org/10.1016/0008-6223(92)90134-I).
- (166) Deng, J.; Li, M.; Wang, Y. Biomass-Derived Carbon: Synthesis and Applications in Energy Storage and Conversion. *Green Chem.* **2016**, *18* (18), 4824–4854. <https://doi.org/10.1039/C6GC01172A>.
- (167) Du, J.; Chen, A.; Liu, L.; Li, B.; Zhang, Y. N-Doped Hollow Mesoporous Carbon Spheres Prepared by Polybenzoxazines Precursor for Energy Storage. *Carbon N. Y.* **2020**, *160*, 265–272. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2020.01.018>.
- (168) Zhou, Y.; Ren, X.; Du, Y.; Jiang, Y.; Wan, J.; Ma, F. In-Situ Template Cooperated with Urea to Construct Pectin-Derived Hierarchical Porous Carbon with Optimized Pore Structure for Supercapacitor. *Electrochim. Acta* **2020**, *355*, 136801. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.136801>.
- (169) Leistenschneider, D.; Zürbes, K.; Schneidermann, C.; Grätz, S.; Oswald, S.; Wegner, K.; Klemmed, B.; Giebeler, L.; Eychmüller, A.; Borchardt, L. Mechanochemical Functionalization of Carbon Black at Room Temperature. *Carbon N. Y.* **2018**, *4* (1), 14. <https://doi.org/10.3390/C4010014>.

- (170) Lin, Z.; Zhu, J.; Zhang, P.; Deng, L. N/P Co-Doped Porous Carbon Microspheres for Supercapacitor with Long-Term Electrochemical Stability. *J. Mater. Res.* **2021**, *36* (6), 1250-1261. <https://doi.org/10.1557/S43578-021-00210-9/FIGURES/7>.
- (171) Liang, Y.; Jing, Y.; Gheyhani, S.; Lee, K. Y.; Liu, P.; Facchetti, A.; Yao, Y. Universal Quinone Electrodes for Long Cycle Life Aqueous Rechargeable Batteries. *Nat. Mater.* **2017**, *16* (8), 841-848. <https://doi.org/10.1038/nmat4919>.
- (172) Yan, L.; Zhao, C.; Sha, Y.; Li, Z.; Liu, T.; Ling, M.; Zhou, S.; Liang, C. Electrochemical Redox Behavior of Organic Quinone Compounds in Aqueous Metal Ion Electrolytes. *Nano Energy* **2020**, *73*, 104766. <https://doi.org/10.1016/J.NANOEN.2020.104766>.
- (173) Jiang, C.; Wang, Z.; Li, J.; Sun, Z.; Zhang, Y.; Li, L.; Moon, K. S.; Wong, C. RGO-Templated Lignin-Derived Porous Carbon Materials for Renewable High-Performance Supercapacitors. *Electrochim. Acta* **2020**, *353*, 136482. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2020.136482>.
- (174) Wang, H.; Fu, F.; Huang, M.; Feng, Y.; Han, D.; Xi, Y.; Xiong, W.; Yang, D.; Niu, L. Lignin-Based Materials for Electrochemical Energy Storage Devices. *Nano Mater. Sci.* **2022**. <https://doi.org/10.1016/J.NANOMS.2022.01.002>.
- (175) Sugimoto, W. Ruthenium Oxides as Supercapacitor Electrodes. *Encycl. Appl. Electrochem.* **2014**, 1813–1821. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5\\_511](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_511).
- (176) Chen, R.; Tang, H.; Dai, Y.; Zong, W.; Zhang, W.; He, G.; Wang, X.; *ACS Nano* **2022** *16* (11), 19124-19132. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c08163>.
- (177) Liu, T.; Zhou, Z.; Guo, Y.; Guo, D.; Liu, G. Block Copolymer Derived Uniform Mesopores Enable Ultrafast Electron and Ion Transport at High Mass Loadings.

- Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1-10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08644-w>.
- (178) Chen, R.; Tang, H.; He, P.; Zhang, W.; Dai, Y.; Zong, W.; Guo, F.; He, G.; Wang, X.; Chen, R.; Tang, H.; He, P.; Wang, X.; Zhang, W.; Dai, Y.; Zong, W.; Guo, F.; He, G. Interface Engineering of Biomass-Derived Carbon Used as Ultrahigh-Energy-Density and Practical Mass-Loading Supercapacitor Electrodes. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2212078. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202212078>.
- (179) Shi, D.; Yang, M.; Zhang, B.; Ai, Z.; Hu, H.; Shao, Y.; Shen, J.; Wu, Y.; Hao, X.; Shi, D.; Yang, M.; Zhang, B.; Ai, Z.; Hu, H.; Shao, Y.; Shen, J.; Wu, Y.; Hao, X. BCN-Assisted Built-In Electric Field in Heterostructure: An Innovative Path for Broadening the Voltage Window of Aqueous Supercapacitor. *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32* (12), 2108843. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202108843>.
- (180) Gan, D.; Xing, W.; Jiang, L.; Fang, J.; Zhao, C.; Ren, F.; Fang, L.; Wang, K.; Lu, X. Plant-Inspired Adhesive and Tough Hydrogel Based on Ag-Lignin Nanoparticles-Triggered Dynamic Redox Catechol Chemistry. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09351-2>.
- (181) Zhang, W.; Lei, Y.; Ming, F.; Jiang, Q.; F J Costa, P. M.; Alshareef, H. N.; Zhang, W. L.; Lei, Y. J.; Ming, F. W.; Jiang, Q.; F J Costa, P. M.; Alshareef, H. N. Lignin Laser Lithography: A Direct-Write Method for Fabricating 3D Graphene Electrodes for Microsupercapacitors. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (27), 1801840. <https://doi.org/10.1002/AENM.201801840>.
- (182) Dou, Y.; Sun, L.; Ren, J.; Dong, L. Opportunities and Future Challenges in Hydrogen Economy for Sustainable Development. In *Hydrogen economy*; Elsevier, 2017; pp. 277–305. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99514-6.00008-X>.

- (183) McCrory, C.C.L.; Jung, S.; Peters, J.C.; Jaramillo, T.F. Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>.
- (184) Lewinski, K.A.; van der Vliet, D.; Luopa, S.M. NSTF Advances for PEM Electrolysis-the Effect of Alloying on Activity of NSTF Electrolyzer Catalysts and Performance of NSTF Based PEM Electrolyzers. *Ecs Trans.* **2015**, *69*, 893. DOI 10.1149/06917.0893ecst.
- (185) Yang, J.; Jang, M.J.; Zeng, X.; Park, Y.S.; Lee, J.; Choi, S.M.; Yin, Y. Non-Precious Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis: A Mini Review. *Electrochem. commun.* **2021**, *131*, 107118. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.107118>.
- (186) Ayers, K. ScienceDirect Electrochemistry The Potential of Proton Exchange Membrane – Based Electrolysis Technology. **2019**, 9–15, doi:10.1016/j.coelec.2019.08.008.
- (187) Salehmin, M.N.I.; Husaini, T.; Goh, J.; Sulong, A.B. High-Pressure PEM Water Electrolyser: A Review on Challenges and Mitigation Strategies towards Green and Low-Cost Hydrogen Production. *Energy Convers. Manag.* **2022**, *268*, 115985. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115985>.
- (188) Roger, I.; Shipman, M.A.; Symes, M.D. Earth-Abundant Catalysts for Electrochemical and Photoelectrochemical Water Splitting. *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 3. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>.
- (189) Li, Y.; Chen, J.; Cai, P.; Wen, Z. An Electrochemically Neutralized Energy-Assisted Low-Cost Acid-Alkaline Electrolyzer for Energy-Saving Electrolysis Hydrogen Generation. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 4948–4954.

- (190) De, B.S.; Singh, A.; Elias, A.; Khare, N.; Basu, S. An Electrochemical Neutralization Energy-Assisted Membrane-Less Microfluidic Reactor for Water Electrolysis. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4*, 6234–6244, doi:10.1039/d0se01474e.
- (191) Lamy, C.; Guenot, B.; Cretin, M.; Pourcelly, G. A. Kinetics Analysis of Methanol Oxidation under Electrolysis/Fuel Cell Working Conditions. *ECS Trans.* **2015**, *66*, 1. DOI 10.1149/06629.0001ecst.
- (192) Guenot, B.; Cretin, M.; Lamy, C. Clean Hydrogen Generation from the Electrocatalytic Oxidation of Methanol inside a Proton Exchange Membrane Electrolysis Cell (PEMEC): Effect of Methanol Concentration and Working Temperature. *J. Appl. Electrochem.* **2015**, *45*, 973–981. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0867-3>.
- (193) Gutiérrez-Martín, F.; Calcerrada, A.B.; de Lucas-Consuegra, A.; Dorado, F. Hydrogen Storage for Off-Grid Power Supply Based on Solar PV and Electrochemical Reforming of Ethanol-Water Solutions. *Renew. Energy* **2020**, *147*, 639–649. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.034>.
- (194) Ruiz-Lopez, E.; Amores, E.; de la Osa, A.R.; Dorado, F.; de Lucas-Consuegra, A. Electrochemical Reforming of Ethanol in a Membrane-Less Reactor Configuration. *Chem. Eng. J.* **2020**, *379*, 122289. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122289>.
- (195) Simões, M.; Baranton, S.; Coutanceau, C. Electrochemical Valorisation of Glycerol. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2106–2124. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200335>.
- (196) Cha, H.G.; Choi, K.-S. Combined Biomass Valorization and Hydrogen Production in a Photoelectrochemical Cell. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 328–333. <https://doi.org/10.1038/nchem.2194>.

- (197) Caravaca, A.; Garcia-Lorefice, W.E.; Gil, S.; de Lucas-Consuegra, A.; Vernoux, P. Towards a Sustainable Technology for H<sub>2</sub> Production: Direct Lignin Electrolysis in a Continuous-Flow Polymer Electrolyte Membrane Reactor. *Electrochem. commun.* **2019**, *100*, 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.016>.
- (198) Beliaeva, K.; Grimaldos-Osorio, N.; Ruiz-López, E.; Burel, L.; Vernoux, P.; Caravaca, A. New Insights into Lignin Electrolysis on Nickel-Based Electrocatalysts: Electrochemical Performances before and after Oxygen Evolution. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46*, 35752–35764. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.224>.
- (199) Lalvani, S.B.; Rajagopal, P. Lignin-Augmented Water Electrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, L1. DOI 10.1149/1.2069212.
- (200) Lalvani, S.B.; Rajagopal, P. Hydrogen Production from Lignin-Water Solution by Electrolysis. *Holzforschung* **1993**, *47*, 283–286. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1993.47.4.283>.
- (201) Marshall, A.T.; Haverkamp, R.G. Production of Hydrogen by the Electrochemical Reforming of Glycerol–Water Solutions in a PEM Electrolysis Cell. *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4649–4654. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.029>.
- (202) Yan, W.; Wang, D.; Botte, G.G. Electrochemical Decomposition of Urea with Ni-Based Catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *127*, 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.022>.
- (203) You, B.; Liu, X.; Liu, X.; Sun, Y. Efficient H<sub>2</sub> Evolution Coupled with Oxidative Refining of Alcohols via a Hierarchically Porous Nickel Bifunctional

- Electrocatalyst. *Acs Catal.* **2017**, *7*, 4564–4570.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00876>.
- (204) Arshad, F.; Haq, T. ul; Hussain, I.; Sher, F. Recent Advances in Electrocatalysts toward Alcohol-Assisted, Energy-Saving Hydrogen Production. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 8685–8701. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01932>.
- (205) Movil, O.; Garlock, M.; Staser, J.A. Non-Precious Metal Nanoparticle Electrocatalysts for Electrochemical Modification of Lignin for Low-Energy and Cost-Effective Production of Hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 4519–4530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.023>.
- (206) Ghatak, H.R. Electrolysis of Black Liquor for Hydrogen Production: Some Initial Findings. *Int. J. Hydrogen Energy* **2006**, *31*, 934–938. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.07.013>.
- (207) Caravaca, A.; Garcia-Lorefice, W.E.; Gil, S.; de Lucas-Consuegra, A.; Vernoux, P. Towards a Sustainable Technology for H<sub>2</sub> Production: Direct Lignin Electrolysis in a Continuous-Flow Polymer Electrolyte Membrane Reactor. *Electrochem. commun.* **2019**, *100*, 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.01.016>.
- (208) Du, X.; Liu, W.; Zhang, Z.; Mulyadi, A.; Brittain, A.; Gong, J.; Deng, Y. Low-energy Catalytic Electrolysis for Simultaneous Hydrogen Evolution and Lignin Depolymerization. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 847–854. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601685>.
- (209) Dhongde, V.R.; De, B.S.; Wasewar, K.L.; Gupta, P.; Kumar, S. Experimental Perspective for Reactive Separation of Malonic Acid Using TBP in Natural Non-Toxic Solvents. *J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *91*, 273–284. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.011>.

- (210) De, B.S.; Wasewar, K.L.; Dhongde, V.R.; Ingle, A.A.; Mondal, H. Experimental and Modeling of Reactive Separation of Protocatechuic Acid. *Chem. Eng. Res. Des.* **2018**, *132*, 593–605, doi:10.1016/j.cherd.2018.01.054.
- (211) De, B.S.; Wasewar, K.L.; Dhongde, V.; Mishra, T. A Step Forward in the Development of in Situ Product Recovery by Reactive Separation of Protocatechuic Acid. *React. Chem. Eng.* **2019**, *4*, 78–89, doi:10.1039/c8re00160j.
- (212) Antony, F.M.; Wasewar, K.L.; De, B.S.; Kumar, S. Separation of Protocatechuic Acid Using Tri-n-Octylamine: Experimental and Mathematical Investigation. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 1101–1112. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01013>.
- (213) Antony, F.M.; Wasewar, K.L.; De, B.S.; Kumar, S. Separation of Protocatechuic Acid Using Tri- n-Octylamine: Experimental and Mathematical Investigation. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 1101–1112, doi:10.1021/acs.jced.8b01013.
- (214) Honorato, A.M.B.; Khalid, M.; Curvelo, A.A. da S.; Varela, H.; Shahgaldi, S. Trimetallic Nanoalloy of NiFeCo Embedded in Phosphidated Nitrogen Doped Carbon Catalyst for Efficient Electro-Oxidation of Kraft Lignin. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, 3781. <https://doi.org/10.3390/polym14183781>.
- (215) B hrle, C.; Nick, T.U.; Bennati, M.; Jeschke, G.; Vogel, F. High-Field Electron Paramagnetic Resonance and Density Functional Theory Study of Stable Organic Radicals in Lignin: Influence of the Extraction Process, Botanical Origin, and Protonation Reactions on the Radical g Tensor. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6475–6482. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b02200>.
- (216) Basu, S.; Nandakumar, K.; Masliyah, J.H. A Model for Detachment of a Partially Wetting Drop from a Solid Surface by Shear Flow. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *190*, 253–257. <https://doi.org/10.1006/jcis.1997.4856>.

- (217) Segre, G.; Silberberg, A. Behaviour of Macroscopic Rigid Spheres in Poiseuille Flow Part 2. Experimental Results and Interpretation. *J. Fluid Mech.* **1962**, *14*, 136–157. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.117945>.
- (218) De, B.S; Cunningham, J.; Khare, N.; Luo, J.L.; Elias, A.; Basu, S. Hydrogen Generation and Utilization in a Two-Phase Flow Membraneless Microfluidic Electrolyzer-Fuel Cell Tandem Operation for Micropower Application. *Appl. Energy* **2022**, *305*, 117945.
- (219) De, B.S.; Singh, A.; Dixit, R.J.; Khare, N.; Elias, A.; Basu, S. Hydrogen Generation in Additively Manufactured Membraneless Microfluidic Electrolysis Cell: Performance Evaluation and Accelerated Stress Testing. *Chem. Eng. J.* **2022**, 139433. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139433>.

## Annexes

### Annexe A

#### Informations complémentaires pour la phase 2 (chapitre 5)

Double action de la lignine : électrode et électrolyte pour une application durable des supercondensateurs

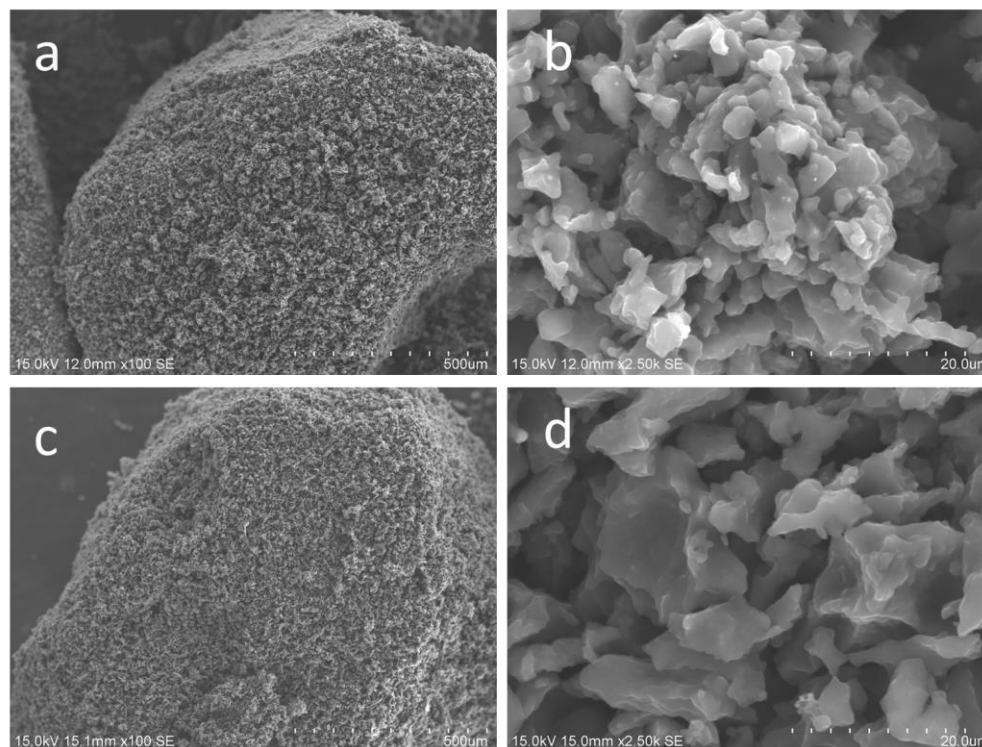


Figure S1 (a, b) Images de MEB de l'échantillon KL-4 et (c, d) Images de MEB de l'échantillon de KL-12.

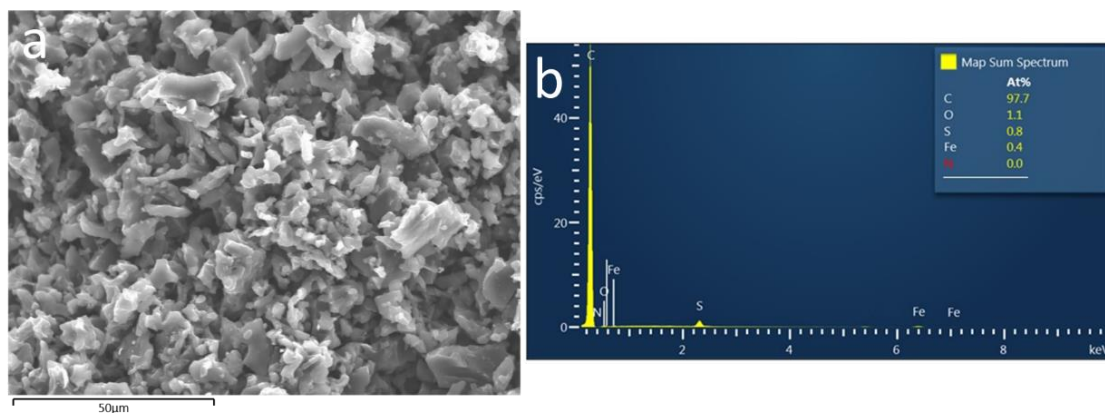


Figure S2 (a) Image de MEB de l'échantillon KL-8 et (b) respectif spectre d'analyse EDS et analyse quantitative.

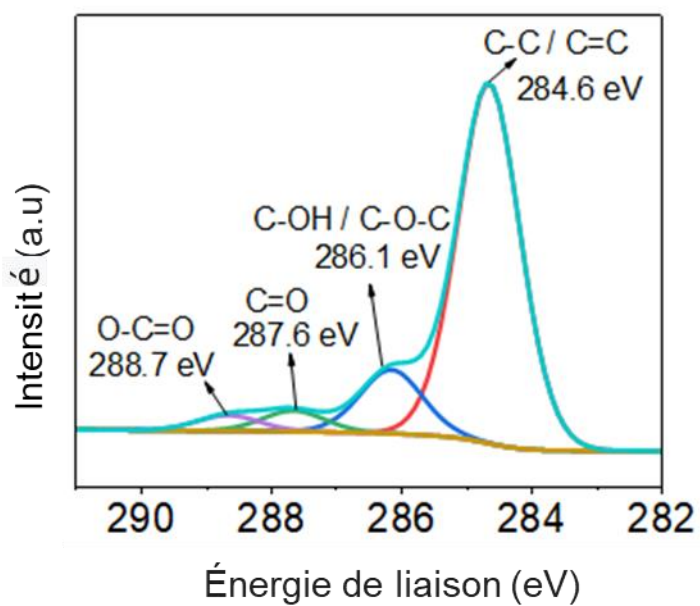


Figure S3 Analyse XPS des composés C1 dans l'échantillon KL-8.

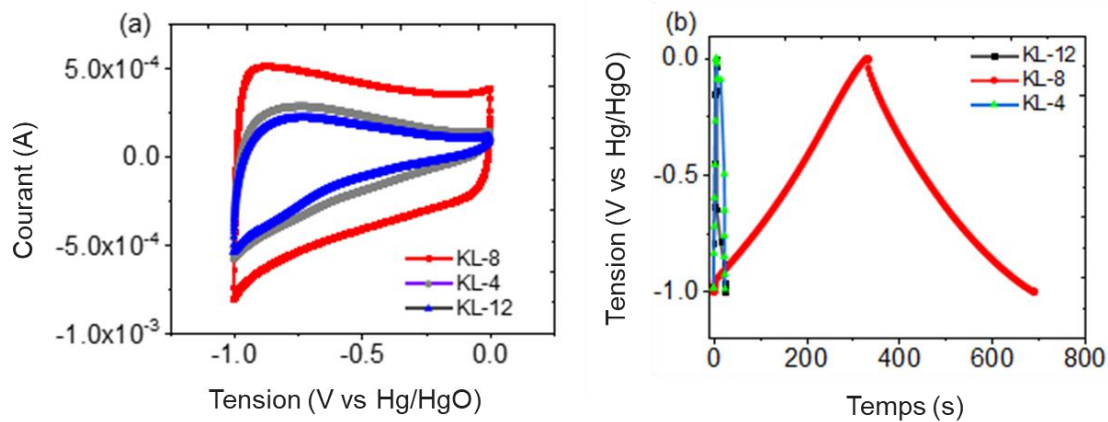


Figure S4 (a) Courbes de voltammétrie cyclique (CV) des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12 à 10 mV s<sup>-1</sup> et (b) Courbes de charge et décharge galvanostatique (GCD) des échantillons KL-4, KL-8 et KL-12 à 2,5 A g<sup>-1</sup> dans une configuration de cellule à trois électrodes.

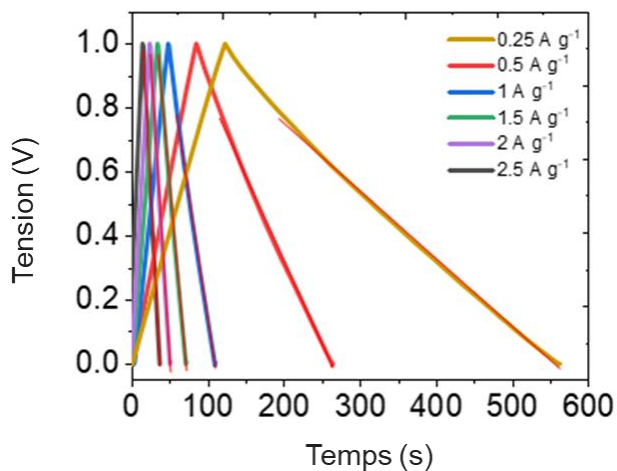


Figure S5 Courbes de charge et décharge galvanostatique (GCD) du supercondensateur symétrique de l'échantillon KL-8 à différentes densités de courant.

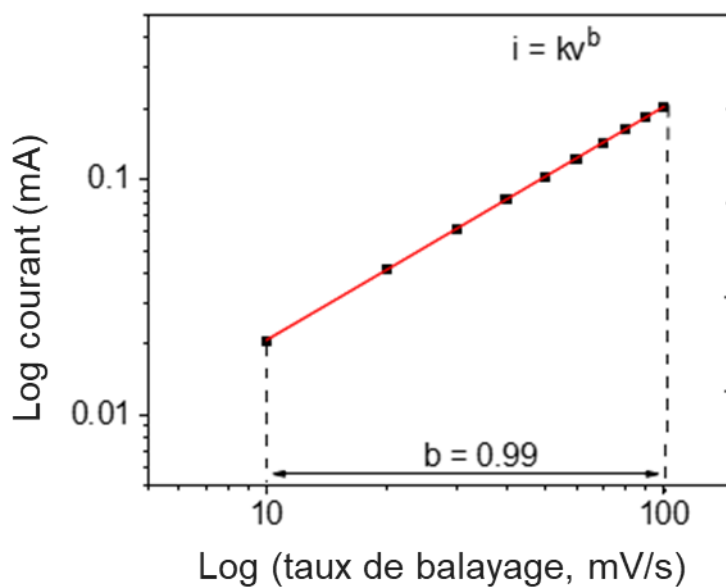


Figure S6 Dépendance du courant de CV à 0,4 V en fonction des taux de balayage cyclique.

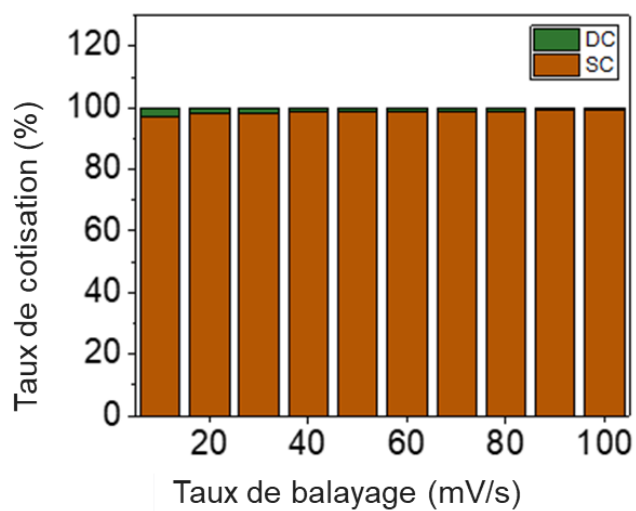


Figure S7 Pourcentage de processus contrôlés par la surface et par la diffusion.

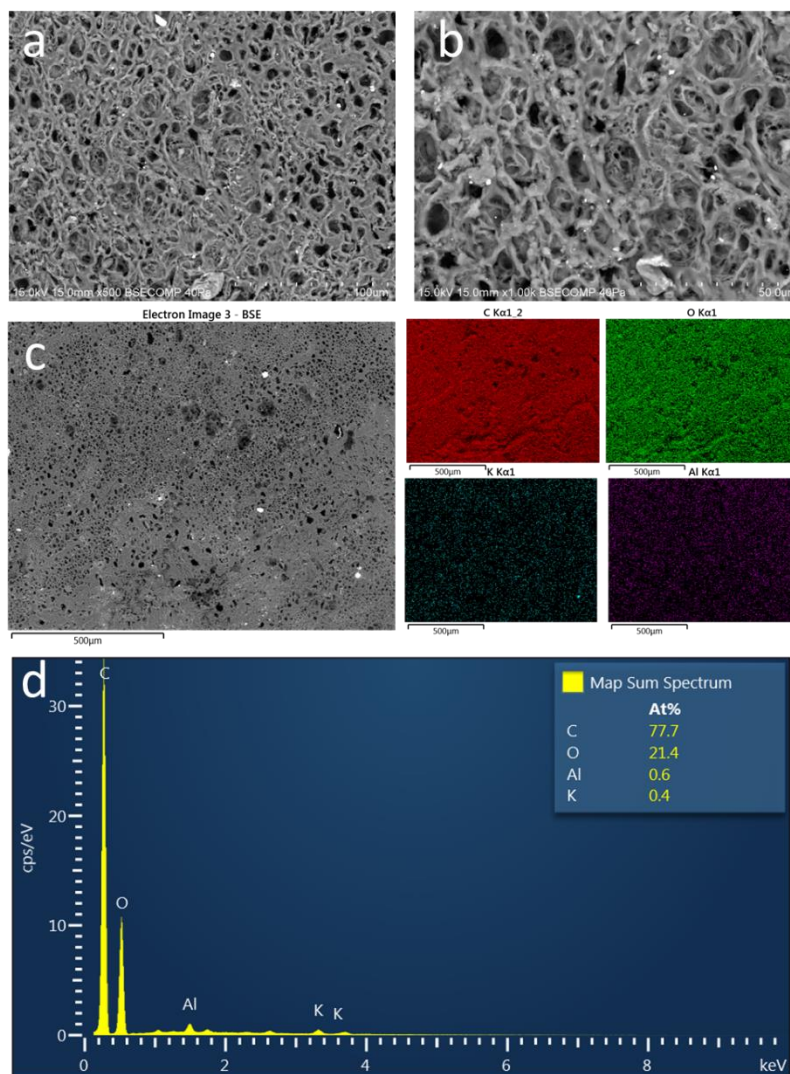


Figure S8 (a, b) Images de MEB de la membrane en gel Lig/PVA/KOH à différents grossissements. (c) Micrographie électronique à balayage rétrodiffusée et ses images correspondantes d'identification des éléments C, O, K et Al, et (d) spectres EDS de la membrane de gel Lig/PVA/KOH.

**Note supplémentaire :** Les images de MEB de Lig/PVA/KOH montrent clairement la structure hautement réticulée et poreuse de la membrane où il n'y a pas d'agglomération de lignine dans tout le réseau de PVA (Fig. S8 a, b). Les taches blanches sur les micrographies proviennent de KOH. Les images ont également indiqué le mélange uniforme de lignine et de PVA. Les spectres EDS ont montré que le Lig/PVA/KOH est

principalement composé de carbone (C) et d'oxygène (O). La présence de potassium (K) et d'aluminium (Al) provenait respectivement de KOH et de la porte-échantillon.

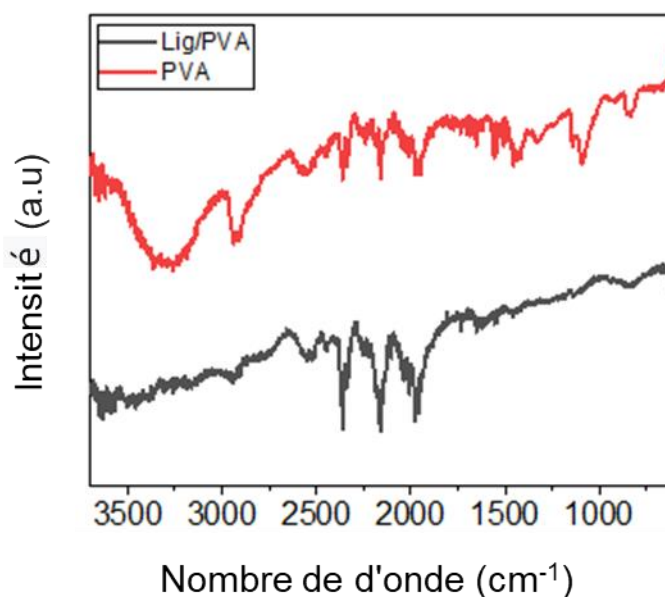


Figure S9 FTIR spectra of PVA and Lig/PVA

**Note supplémentaire :** Une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été réalisée sur des échantillons de PVA et de Lig/PVA/KOH. Dans les spectres FTIR du PVA, la bande à  $3295\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux groupes OH, qui ont diminué de manière significative par rapport aux spectres FTIR de Lig/PVA. De même, le mode vibrationnel C-H à  $1100\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres FTIR du PVA a disparu des spectres de Lig/PVA. L'intensité des bandes à 1969, 2153 et 2367 du PVA a augmenté de manière significative après l'interaction de la lignine. Ces résultats ont prouvé les fortes interactions chimiques entre la lignine et le PVA.

Tableau S1 Performances des supercondensateurs à base de lignine.

Précurseurs	Activation/ template	Température (°C)	Surface (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Electrolyte	C <sub>g</sub> (F g <sup>-1</sup> )	Référence
Lignine Alkali	F127, CO <sub>2</sub>	875	624	KOH à 6 M	102.3	[1]
Lignine Alkali	KOH	700	907	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M	168	[2]
Lignine Alkali	KOH	700	1191	KOH à 6 M	237	[3]
Lignine Alkali	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	700	1585	KOH à 6 M	248	[3]
Lignine Alkali	ZnCl <sub>2</sub>	700	866	KOH à 6 M	127	[3]
Lignosulfonate	ZnO	650	1069	KOH à 6 M	365	[4]
Lignine Alkali	F127	1000	185	KOH à 6 M	77.1	[5]
Lignine Alkali	F127	1000	59	KOH à 6 M	45	[6]
Lignine Alkali	MgO	1000	85	KOH à 6 M	53	[6]
Lignine Alkali	-	700	116	KOH à 6 M	58	[3]
Lignine Alkali	F127, MgO	1000	712	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 1M	186.3	[6]
Lignin Organosolv	F127, glyoxal		673	KOH à 6 M	100	[7]
liqueur noir	KOH	900	1909.9	TEABF <sub>4</sub> /PC à 0.5 M	41.4	[8]
<b>Lignine kraft</b>	<b>-</b>	<b>1100</b>	<b>606</b>	<b>KOH à 6 M</b>	<b>117.9</b>	<b>Ce travail</b>

### Références complémentaires

- [1] D. Saha, Y. Li, Z. Bi, J. Chen, J. K. Keum, D. K. Hensley, H. A. Grappe, H. M. Meyer, S. Dai, M. P. Paranthaman, A. K. Naskar, *Langmuir* 2014, 30, 900.
- [2] W. Zhang, H. Lin, Z. Lin, J. Yin, H. Lu, D. Liu, M. Zhao, *ChemSusChem* 2015, 8, 2114.
- [3] Y. Wu, J. P. Cao, Z. Q. Hao, X. Y. Zhao, Q. Q. Zhuang, J. S. Zhu, X. Y. Wang, X. Y. Wei, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017, 12, 7227.
- [4] F. Fu, D. Yang, W. Zhang, H. Wang, X. Qiu, *Chem. Eng. J.* 2020, 392, 123721.
- [5] D. Saha, Y. Li, Z. Bi, J. Chen, J. K. Keum, D. K. Hensley, H. A. Grappe, H. M. Meyer, S. Dai, M. P. Paranthaman, A. K. Naskar, *Langmuir* 2014, 30, 900.
- [6] Y. Song, J. Liu, K. Sun, W. Xu, *RSC Adv.* 2017, 7, 48324.
- [7] S. Herou, M. C. Ribadeneyra, R. Madhu, V. Araullo-Peters, A. Jensen, P. Schlee and M. Titirici, *Green Chem.*, 2019, **21**, 550.
- [8] Electric Double-Layer Capacitors from Activated Carbon Derived from Black Liquor, Xiao-Yan Zhao, Jing-Pei Cao, Kayoko Morishita, Jun-ichi Ozaki, and Takayuki Takarada, *Energy & Fuels* **2010**, 24, 1889.

## Annexe B

### Informations complémentaires pour la phase 3 (chapitre 6)

Electrolyse de la lignine à température ambiante sur mousse de nickel pour la production d'hydrogène : évaluation des performances et effet du débit (phase 3).

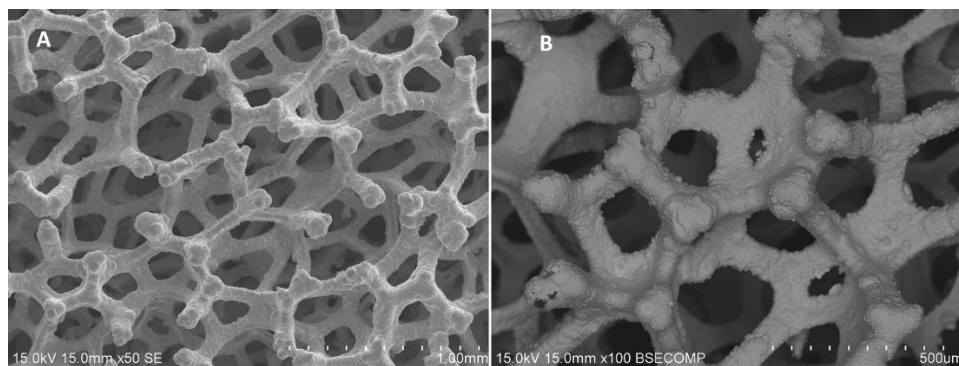


Figure S1 Images de MEB de la mousse de nickel à différents grossissements.

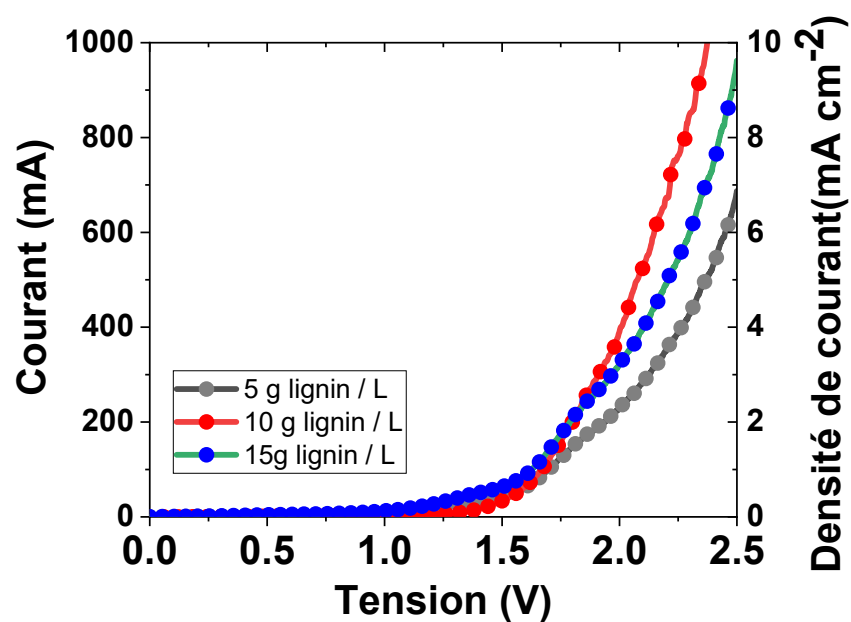


Figure S2 Courbes de polarisation (LSV) pour l'électrolyse de la lignine avec différentes concentrations de lignine à une vitesse de balayage de 100 mV s<sup>-1</sup>.

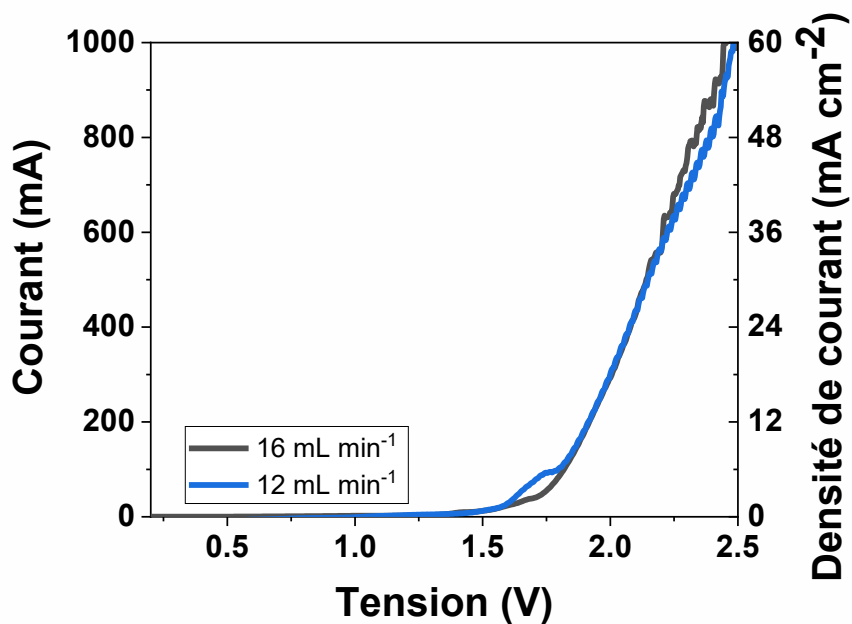


Figure S3 Effet du débit d'électrolyte sur les performances de l'électrolyse de l'eau.

## Annexe C

### **Synthèse d'un catalyseur au carbone dérivé de la lignine par une méthode hydrothermale pour une application aux piles à combustible**

#### **Synthesis**

The starting material kraft lignin (3 g) is dissolved in 50 ml of 0.5 M KOH solution and kept stirring for 2 hours. The second solution is made by dissolving a predetermined amount of  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in 20 ml of 0.5 M KOH. The  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  solution is then mixed in the lignin solution while keeping continuous stirring. Thereafter, 50 ml of methanol is slowly added into the above mixture and left for stirring for 1 hour. Then the mixture is transferred to a Teflon vessel (200 ml) sealed with a stainless-steel made autoclave. The autoclave is heated to 180°C for 16 hours. After naturally cooled down the autoclave, the slurry of material is collected and dispersed in 500 ml DI water followed by acidifying the slurry with addition of 50 ml of 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The slurry is then filtered by using 0.2  $\mu\text{m}$  pore size membrane filter made of nylon with copious amount of DI water to remove all impurities. Finally, a dark brown slurry was obtained, as it is shown in Figure 1, which is dried under hood at room temperature. Thereafter, the as obtained product is carbonized in a horizontal tube furnace (1200 STF, Across International) at ramp rate of 5 °C/min under vacuum condition (- 1 bar) for 2 h at 1100°C. The continuous temperature was monitored by a digital thermocouple embedded in the furnace. The furnace was naturally cooled down after completing the annealing process and material is collected as final product. The amount of platinum precursor varied from 0.5 to 1 g to prepare three different compositions of the lignin derived catalysts.



Figure 1 Photographies de la suspension collectée après traitement hydrothermale de la lignine (avec Pt).

### **Morphologie et caractérisation structurelle**

Les micrographies électroniques à transmission (MET) ont montré que les nanocristaux de platine dont la taille varie de 5 à 50 nm sont intégrés tout autour du réseau de carbone dérivé de la lignine (LC) sans agglomération détectable des particules (Figure 2a). Les nanocristaux de Pt ont une forme hexagonale claire, comme on peut le voir dans l'encart des Figures 2a et b. Ce résultat indique que la lignine fournit non seulement un support en carbone aux cristaux de Pt, mais joue également un rôle d'agent directeur de forme pour le développement des nanocristaux de Pt hexagonaux. Le pourcentage en poids du Pt dans le carbone dérivé de la lignine est déterminé à 24,2, 18,9 et 8,3 % à l'aide de la technique analytique ICP-OES. Ainsi, les échantillons sont nommés en fonction de leurs pourcentages en poids tels que Pt/LigC (24,2 %), Pt/LigC (18,9 %) et Pt/LigC (8,3 %). En l'absence de Pt, le carbone dérivé de la lignine est appelé LigC.

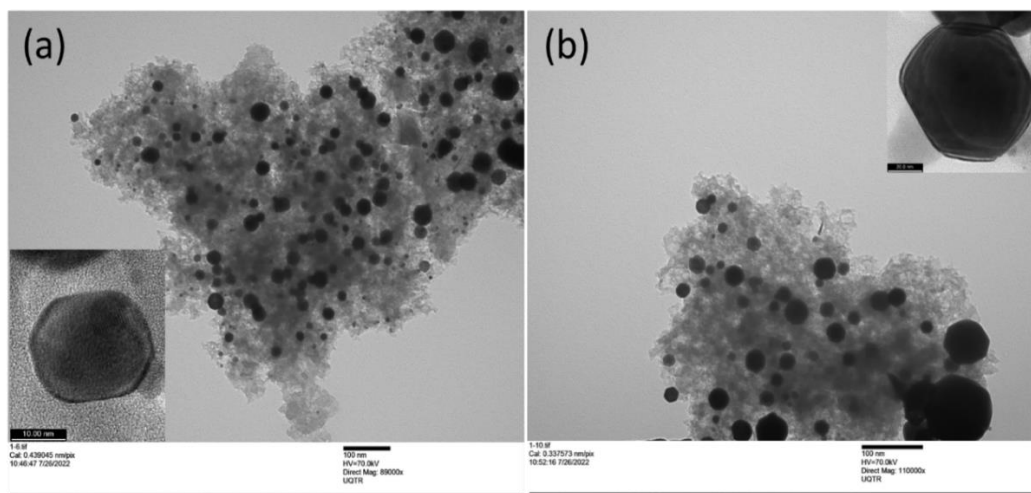


Figure 2 Caractérisation morphologique. a) Image de MET de LC/Pt (24,2 % en poids) avec encart de la forme hexagonale du nanocristal de Pt et b) Image de MET de LC/Pt (18,9 % en poids) avec encart de forme hexagonale du nanocristal de Pt.

Les diagrammes de DRX acquis des échantillons préparés dans la présente étude sont présentés dans la Figure 3. Le carbone dérivé de la lignine (LigC) présente un diagramme de DRX composé de trois pics caractéristiques à 21,1, 43,6 et 79,0° attribués aux plans (002), (100) et (110) des matériaux en carbone. Comme prévu, le plan large typique (002) représente la nature amorphe du carbone et les plans (100) et (110) avec des intensités réduites peuvent être attribués aux couches empilées de certains domaines graphitiques présents dans la structure du carbone. Le schéma de DRX des catalyseurs Pt/LigC peut être interprété exclusivement en observant les pics de diffraction prononcés à 39,5, 46,1, 67,2, 81,1 et 85,7° indexés sur les plans (111), (200), (220), (311) et (222) pour les particules cristallines de platine à structure cubique à faces centrées (fcc). Les résultats de DRX des échantillons Pt/LigC ont également montré que les intensités des pics augmentaient avec l'augmentation de la teneur en Pt tout en diminuant l'intensité du plan (002) de LigC.

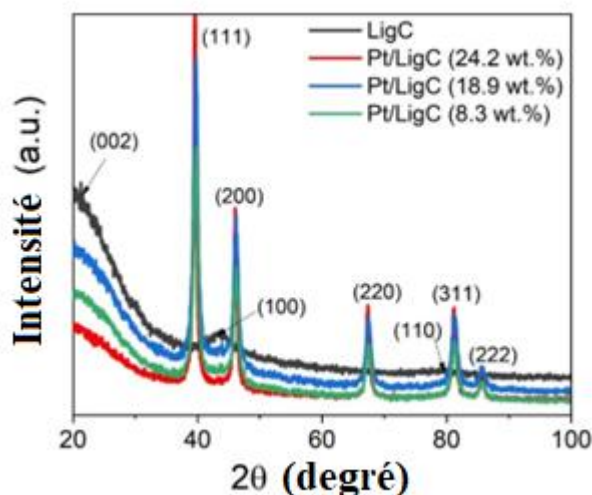


Figure 3 Diagrammes de DRX des catalyseurs au carbone dérivé de la lignine et du carbone dérivé de la lignine.

### Caractérisation électrochimique

Les propriétés électrochimiques des échantillons préparés sont évaluées par la technique de voltammétrie en utilisant un système de cellule standard à trois électrodes à température ambiante. L'électrode de référence Hg/HgSO<sub>4</sub> (saturée en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) est placée à proximité de l'électrode de travail pendant l'expérience électrochimique. Une contre-électrode constituée d'un fil de platine enroulé est placée à proximité de l'électrode de travail. L'encre est généralement préparée à partir du matériau catalyseur et du ionomère conducteur d'ions se dispersant dans un solvant - généralement dans le mélange d'eau et d'alcool. L'encre est préparée en mélangeant 7,6 mg de poudre de catalyseur avec 7,6 ml d'eau désionisée puis 2,4 ml de 1-propanol et 40 µl de suspension de résine perfluorée Nafion® dans un flacon en verre borosilicaté de 10 ml. Le mélange a été traité aux ultrasons pendant 20 min dans un bain de glace. Ensuite, 10 µL d'aliquote du catalyseur sont soigneusement pipettés sur du carbone vitreux avec une surface de 0,1256 cm<sup>2</sup>. Avant les études cinétiques pour évaluation de la réaction de réduction d'oxygène, l'électrolyte (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,05 M) est purgé avec du N<sub>2</sub> ultrapur pendant 10 minutes. Pour éliminer quelques résidus non-actifs de l'électrode de travail, un test de voltammétrie cyclique entre deux potentiels pendant 100 cycles à une vitesse de balayage fixe de 500 mV/s est performé. Ce test de conditionnement permet d'obtenir une courbe de CV stable.

Pour le test LSV, la cellule électrochimique a été purgée avec de l'oxygène de haute pureté pendant 20 minutes pour mesurer l'activité du catalyseur pour réaliser la réduction d'oxygène. Les propriétés catalytiques du Pt/C standard (20 % Pt sur Vulcan XC72, Sigma Aldrich) sont évaluées dans des conditions similaires pour une comparaison équitable.

### **Performances électrocatalytiques**

Les électrocatalyseurs au carbone dérivé de la lignine développés dans cette étude sont étudiés pour la réaction de réduction d'oxygène dans une solution électrolytique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,05 M) saturée en oxygène en utilisant la méthode RDE. Les courbes de polarisation (LSV) ont été enregistrées à une vitesse de balayage de 20 mV/s à 1600 RPM. Les résultats de l'évaluation du catalyseur synthétisé ont été comparées au catalyseur Pt/C commercial (20 % en poids) dans des conditions similaires pour une comparaison équitable. Comme la montre la Figure 4 a, le catalyseur Pt/LigC (24,2 %) a affiché une densité de courant limite nettement plus élevée ( $4,6 \text{ mA/cm}^2$ ) parmi tous les échantillons, y compris le Pt/C de référence. Le Pt/LigC a montré des performances ORR avec un potentiel de démarrage de 0,90 V par rapport au RHE, ce qui est légèrement inférieur à celui du Pt/C commercial à 20 % en poids (0,94 V par rapport au RHE). La Figure 4 b-d représente le test de stabilité des catalyseurs correspondants, où les catalyseurs Pt/LigC (24,2 %) et Pt/LigC (18,9 %) tels que synthétisés n'ont montré aucune dégradation des performances après 5000 cycles de voltammétrie cyclique, tandis que le Pt/C commercial a montré une légère atténuation du courant, comme on peut le voir clairement dans les profils de CV (Figure 4b-d encartée). Cette activité pour la réduction d'oxygène du catalyseur tel que synthétisé est associée à des nanocristaux de Pt de forme hexagonale bien définis et répartis de manière homogène dans le substrat de carbone dérivé de la lignine.

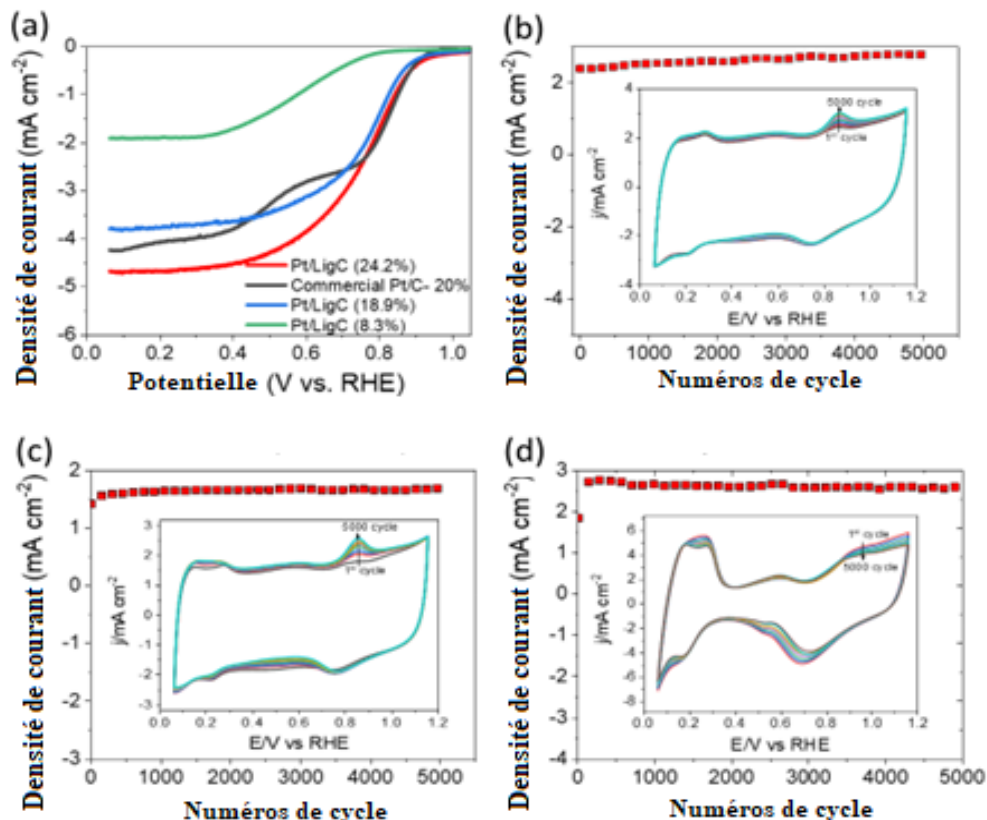


Figure 4 (a) Comparaison des courbes de polarisation positives (LSV) pour les échantillons de catalyseur Pt/LigC et le Pt/C de référence (20 %) à 1600 RPM avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. (b) Courbe de stabilité du Pt/LigC (24,2 %) (profil du test de CV encarté après chaque intervalle de 1 000 cycles). (c) Courbe de stabilité du Pt/LigC (18,9 %) (profil du test de CV encarté après chaque intervalle de 1 000 cycles). (d) Courbe de stabilité du Pt/C standard (profil du test de CV encarté après chaque intervalle de 1 000 cycles).

## Conclusion

Cet essai d'étude démontre la préparation d'un catalyseur au carbone dérivé de la lignine par un procédé hydrothermique en étape unique. La lignine fournit non seulement le support carboné pour le Pt, mais agit également comme agent de direction de forme pour le développement de nanoparticules hexagonales de Pt. Le catalyseur Pt/LigC (24,2 %) présente également de bonnes performances ORR par rapport au Pt/C commercial (20 %) en termes de potentiel de déclenchement et de densité de courant limitée par diffusion.

## Annexe D

## Captures d'écran de 7 articles publiés

ACS Publications

Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Search text, DOI, authors, etc.

My Activity

Publications

RETURN TO ARTICLES ASAP

< PREV

REVIEW

NEXT >

Advanced Electrocatalyst Supports for Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers

Shahid Zaman\*, Mohammad Khalid, and Samaneh Shahgaldi\*

Cite this: *ACS Energy Lett.* 2024, 9, XXX, 2922–2935

Publication Date: May 25, 2024

<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.4c00275>

© 2024 American Chemical Society

[Request reuse permissions](#)

Article Views

890

Altmetric

3

Citations

-

LEARN ABOUT THESE METRICS

Share

Add to

Export

ACS Energy Letters

Access is not provided via University of Quebec at Trois-Rivières

Other access options

Add or Change Institution

SUBJECTS:

Catalyst supports, Catalysts, Electrical conductivity, Oxides, Transition metals

Abstract

Large-scale adoption of proton exchange membrane water electrolyzers (PEMWEs) is hindered by limited durability of costly anodic iridium (Ir) electrocatalysts. Therefore, it is crucial to establish a strategy that can decrease the Ir loadings without compromising performance and stability for extended applications of PEMWEs. Employing a high-surface-area conductive and corrosion-resistant catalyst support can enhance the dispersion of low Ir loading, thereby maximizing the active site density and stabilizing the catalyst under harsh operating conditions. In this review, we explore the crucial role of a catalyst support for oxygen evolution electrocatalysts by summarizing the distinct properties of various catalyst supports such as composition, surface area, conductivity, anticorrosion and strong catalyst–support interactions. Finally, we articulate our perspectives on future research directions, emphasizing the durability, synergy between electrocatalyst and support for scale-up fabrication of PEMWEs.

RETURN TO ISSUE

< PREV

ARTICLE

NEXT >

Dual Action of Lignin: Electrode and Electrolyte for Sustainable Supercapacitor Application

Mohammad Khalid, Biswajit Samir De, Aditya Singh, Sai Praneeth Thota, and Samaneh Shahgaldi\*

Cite this: *ACS Appl. Energy Mater.* 2023, 6, 15, 7857–7864

Publication Date: July 17, 2023

<https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00689>

Copyright © 2023 American Chemical Society

[Request reuse permissions](#)

Article Views

462

Altmetric

-

Citations

-

LEARN ABOUT THESE METRICS

Share

Add to

Export

ACS Applied Energy Materials

Read Online

PDF (6 MB)

Supporting Info (1)

SUBJECTS:

Biopolymers, >

Abstract

From a sustainability and economic point of view, lignin is a potential biopolymer that can be used as an electrode and electrolyte source for renewable energy applications. In this work, an electrode, i.e., microporous carbon, is prepared from the kraft lignin using a ball-milling method followed by vacuum-assisted carbonization. The milling time of kraft lignin has not only a significant effect on developing large surface area carbon (~606 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) without activation, but at the same time, vacuum-assisted carbonization also minimizes the oxygen content up to ~1%. The microporous carbon (referred to as KL-8) developed from kraft lignin by optimizing milling time of 8 h in a symmetric supercapacitor displays a specific capacitance of 117.9 F g<sup>-1</sup> at a current density of 0.5 A g<sup>-1</sup> in lignin-containing 6 M KOH electrolyte (denoted as Lig/6 M KOH) compared to pure 6 M KOH solution (88 F g<sup>-1</sup>). The enhanced capacitance of a symmetric supercapacitor in Lig/6 M KOH electrolyte is attributed to the electronic carrier transported between the carbon electrode and electrolyte interface by virtue of oxygenated groups of lignin dissolved in the 6 M KOH electrolyte. The symmetric supercapacitor shows ultra-stable performance up to 75,000 repetitive charging–discharging cycles at 5 A g<sup>-1</sup> with 98.2% capacitance retention. Furthermore, a lignin-derived gel electrolyte membrane is made and used in a solid-state supercapacitor, which exhibits improved electrochemical performance compared to the state-of-the-art polyvinyl alcohol/KOH-based gel electrolyte. Thus, the formulation of the active electrode and electrolyte from a sustainable source of lignin for supercapacitor applications represents a milestone in functionality.

KEYWORDS:

lignin electrode, lignin electrolyte, lignin gel, symmetric supercapacitor, capacitance


[Order Article Reprints](#)

[Open Access](#) [Feature Paper](#) [Article](#)

## Lignin Electrolysis at Room Temperature on Nickel Foam for Hydrogen Generation: Performance Evaluation and Effect of Flow Rate

by Mohammad Khalid , Biswajit Samir De , Aditya Singh and Samaneh Shahgaldi\*

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boul. des Forges, Trois-Rivières, QC G8Z 4M3, Canada

\* Author to whom correspondence should be addressed.

*Catalysts* **2022**, *12*(12), 1646; <https://doi.org/10.3390/catal12121646>

Received: 15 November 2022 / Revised: 10 December 2022 / Accepted: 12 December 2022 /

Published: 15 December 2022

(This article belongs to the Special Issue Innovative Strategies for (Photo)Electrocatalytic Water Splitting and CO<sub>2</sub> Reduction)

[Download](#)
[Browse Figures](#)
[Review Reports](#)
[Version Notes](#)

### Abstract

Water electrolysis is a thermodynamically energy-intensive process. One approach employed to make water electrolysis kinetically favorable is replacing the oxygen evolution reaction (OER) at the anode by facile electrooxidation of biomass-feedstocks such as ethanol, methanol, glycerol, and lignin due to the presence of readily oxidizable functional groups. In this work, we report a simplistic approach for hydrogen generation by lignin electrolysis, utilizing a low-cost nickel foam as both anode and cathode sandwiched with hydroxide ion (OH<sup>-</sup>) exchange membrane in a 3D printed reactor. The performance of the lignin electrolysis was analyzed under various flow rates of anolyte (lignin)/catholyte (KOH) in the anode and cathode chambers. The lignin electrolysis outcompetes traditional water electrolysis by achieving higher current density in the applied voltage range from 0 to 2.5 V at room temperature. The charge transfer resistance for the lignin electrolysis is lower than that of the water electrolysis characterized by impedance spectroscopy. The enhanced current density from the lignin electrolysis at low overvoltage has been presumed from the oxidation of reactive functional groups present in the lignin, facilitating faster electron transfer. Moreover, the hydrogen production rate calculated from the chronoamperometry test of the lignin electrolysis is 2.7 times higher than that of water electrolysis. Thus, the electrochemical oxidation of lignin can potentially lower the capital cost of renewable hydrogen production.

**Keywords:** biomass; lignin; electrolysis; hydrogen production



# Facile synthesis of Ru nanoclusters embedded in carbonaceous shells for hydrogen evolution reaction in alkaline and acidic media

Mohammad Khalid<sup>a, b</sup>, Henrique A.B. Fonseca<sup>b</sup>, Lucas G. Verga<sup>b</sup>,

Mohammad Rafe Hatshan<sup>c</sup>, Juarez L.F. Da Silva<sup>b</sup>, Hamilton Varela<sup>b</sup>,

Samaneh Shahgaldi<sup>a</sup>

Show more

Add to Mendeley Share Cite

<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117116>

Get rights and content

## Abstract

Exploring effective electrocatalyst with low-cost for hydrogen evolution reaction (HER) is highly desirable for commercial hydrogen production. Herein, a heterogeneous nanostructured catalyst is synthesized by implanting Ru nanoclusters into N and S co-doped carbonaceous shell using a simple thermal condensation of glucose and thiourea with ruthenium chloride precursors followed by carbonization. Due to the unique structural design and synergistic effect of Ru nanoclusters embedded in N, S co-doped carbonaceous shell (NSC), the compositionally tuned catalyst (Ru/NSC-200) tends to show HER activity with overpotentials of 50 and 110 mV at 10 mA cm<sup>-2</sup> current density in 1 M KOH and 1 M KHCO<sub>3</sub> solutions, respectively. The catalyst exhibits mass activity of 10- and 1.2-times greater than those of commercial Pt/C (20 wt%) in 1 M KOH and 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions, which reveals the techno-economic trait of the catalyst. Density functional theory (DFT) calculations demonstrate that the NSC induces a strong interaction with Ru, facilitating fast electron transfer during the catalysis. This work provides a simple and straightforward approach to develop effective catalyst in the realm of hydrogen evolution reaction.


[Open Access](#) [Feature Paper](#) [Article](#)

# Development of Non-Spherical Platinum Nanoparticles on Carbon Supports for Oxygen Reduction Reaction

by Mark Lim <sup>1</sup> , Mohammad Khalid <sup>2</sup> , Samaneh Shahgaldi <sup>1,2</sup> and Xianguo Li <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Mechanical and Mechatronics Engineering, University of Waterloo, Waterloo, ON N2L 3G1, Canada

<sup>2</sup> Institute of Eco-Materials, Eco-Products and Eco-Energies (IZE3), University of Quebec at Trois-Rivières (UQTR), Trois-Rivières, QC G8Z 4M3, Canada

\* Author to whom correspondence should be addressed.

*Catalysts* **2023**, *13*(10), 1322; <https://doi.org/10.3390/catal13101322>

Received: 30 August 2023 / Revised: 13 September 2023 / Accepted: 18 September 2023 /

Published: 26 September 2023

(This article belongs to the Special Issue Noble Metal-Based Nanomaterials for Heterogeneous Catalysis)

[Download](#)
[Browse Figures](#)
[Review Reports](#)
[Version Notes](#)

## Abstract

Proton exchange membrane fuel cells are anticipated to play an important role in decarbonizing the global energy system, but the performance of platinum (Pt) catalysts must be improved to make this technology more economical. Studies have identified non-spherical Pt nanoparticles on carbon supports as promising approaches to address this challenge. However, to realize the full benefits of these strategies, the catalyst synthesis procedures must be successfully simplified and scaled up, and the catalyst must perform well in half and full-cell tests. In this study, a surfactant-free one-pot method is developed to synthesize non-spherical Pt nanoparticles on Ketjen Black carbon, which is either non-treated (PtKB), acid-treated (PtKB-O), or nitrogen-doped (PtKB-N). The catalysts are synthesized in both small and large batches to determine the effect of scaling up the synthesis procedure. The nitrogen-doped carbon support shows a nearly identical morphological structure with uniform distribution of non-spherical Pt nanoparticles for both small and large batches' synthesis compared with non-treated and acid-treated carbon samples. The comparative oxygen reduction reaction (ORR) activity shows that the PtKB-N prepared in small and large batches has better ORR activity, which is likely caused by uniformly distributed non-spherical Pt nanoparticles on the nitrogen-doped carbon support. All three catalysts show similar ORR durability, testing from 0.5–1.0 V, while PtKB-O displays slightly better durability from 1.0–1.5 V for carbon corrosion. These results will help inform the implementation of shape-controlled Pt catalysts on modified carbon supports in large scale.

**Keywords:** shape-controlled catalysts; carbon support; nitrogen doping; one-pot synthesis; ORR activity; accelerated stress tests



Open Access Article

## Trimetallic Nanoalloy of NiFeCo Embedded in Phosphidated Nitrogen Doped Carbon Catalyst for Efficient Electro-Oxidation of Kraft Lignin

by Ana Maria Borges Honorato <sup>1,2</sup>, Mohammad Khalid <sup>1,2</sup>, Antonio Aprigio da Silva Curvelo <sup>1</sup>, Hamilton Varela <sup>1</sup> and Samaneh Shahgaldi <sup>2,\*</sup>  

<sup>1</sup> São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Carlos 13560-970, SP, Brazil

<sup>2</sup> Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351 Boul. des Forges, Trois-Rivières, QC G8Z 4M3, Canada

\* Author to whom correspondence should be addressed.

*Polymers* **2022**, *14*(18), 3781; <https://doi.org/10.3390/polym14183781>

Received: 24 August 2022 / Revised: 5 September 2022 / Accepted: 5 September 2022 /

Published: 9 September 2022

(This article belongs to the Special Issue Recent Advances in Bioinspired Polymers)

[Download](#)
[Browse Figures](#)
[Version Notes](#)

### Abstract

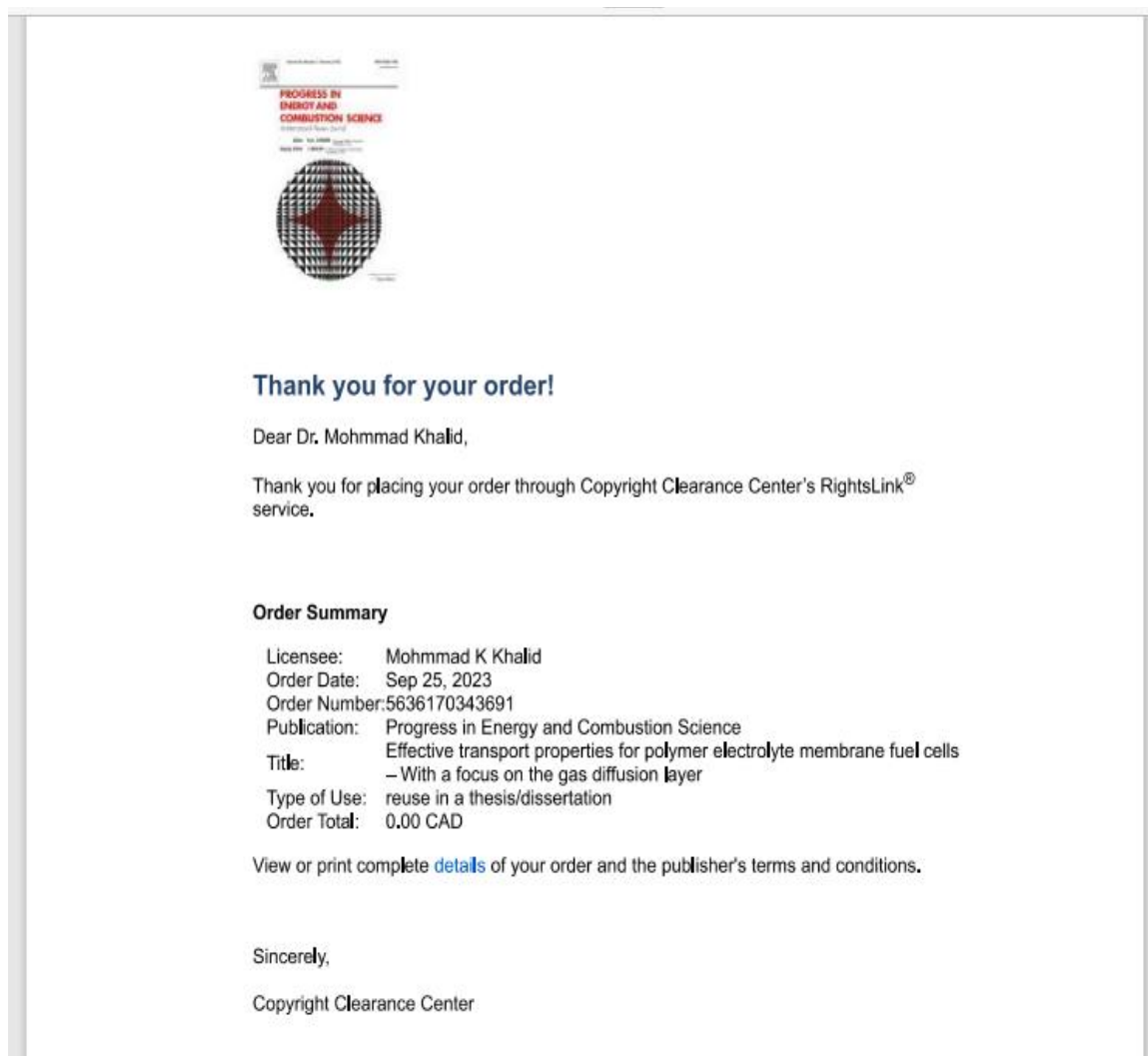
Recently, electro-oxidation of kraft lignin has been reported as a prominent electrochemical reaction to generate hydrogen at lower overpotential in alkaline water electrolysis. However, this reaction is highly limited by the low performance of existing electrocatalysts. Herein, we report a novel yet effective catalyst that comprises nonprecious trimetallic (Ni, Fe, and Co) nanoalloy as a core in a phosphidated nitrogen-doped carbon shell (referred to as sample P-NiFeCo/NC) for efficient electro-oxidation of kraft lignin at different temperatures in alkaline medium. The as-synthesized catalyst electro-oxidizes lignin only at 0.2 V versus Hg/HgO, which is almost three times less positive potential than in the conventional oxygen evolution reaction (0.59 V versus Hg/HgO) at 6.4 mA/cm<sup>2</sup> in 1 M KOH. The catalyst demonstrates a turnover frequency (TOF) three to five times greater in lignin containing 1 M KOH than that of pure 1 M KOH. More importantly, the catalyst P-NiFeCo/NC shows theoretical hydrogen production of about 0.37  $\mu$ moles/min in the presence of lignin, much higher than that in pure 1 M KOH (0.0078  $\mu$  moles/min). Thus, this work verifies the benefit of the NiFeCo nanoalloy incorporated in carbon matrix, providing the way to realize a highly active catalyst for the electro-oxidation of kraft lignin.

**Keywords:** non noble metals; doped carbon; lignin electro-oxidation; oxygen evolution reaction; hydrogen generation

## Annexe E

### Autorisations de réimpression des éléments de la thèse.

**Figure 2.2** Courbe de polarisation typique pour une pile à combustible PEM, reproduite avec l'autorisation de la réf. [44].



Pour réimprimer la phase 2 (Chapitre 5), l'autorisation est tirée de l'article “*Dual Action of Lignin: Electrode and Electrolyte for Sustainable Supercapacitor Application*” ACS Applied Energy Materials 2023 6 (15) 7857-7864, publié par Mohmmad Khalid, B. S. De, A. Singh, S. P. Thota, S. Shahgaldi. <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00689>



### Dual Action of Lignin: Electrode and Electrolyte for Sustainable Supercapacitor Application

Author: Mohmmad Khalid, Biswajit Samir De, Aditya Singh, et al

Publication: ACS Applied Energy Materials

Publisher: American Chemical Society

Date: Aug 1, 2023

Copyright © 2023, American Chemical Society

#### PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW