



HAL
open science

Contribution au développement d'électrodes déformables pour la production d'hydrogène.

Abdrahamane Thiam, Christophe Rousselot, Yves Gaillard, Marina Raschetti,
Marion Vieira, Frédéric Kanoufi, Fabien Amiot

► **To cite this version:**

Abdrahamane Thiam, Christophe Rousselot, Yves Gaillard, Marina Raschetti, Marion Vieira, et al.. Contribution au développement d'électrodes déformables pour la production d'hydrogène.. 26e Congrès Français de Mécanique, Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3 - UMR CNRS 7239), Aug 2025, Metz, France. <hal-05312935>

HAL Id: hal-05312935

<https://hal.science/hal-05312935v1>

Submitted on 14 Oct 2025

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

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



HAL Authorization

Contribution au développement d'électrodes déformables pour la production d'hydrogène.

A.Thiam^a, C. Rousselot^b, Y. Gaillard^a, M. Raschetti^a, M. Vieira^a, F. Kanoufi^c, et F. Amiot^a

a- Université Marie et Louis Pasteur, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25000 Besançon, France

b- Université Marie et Louis Pasteur, UTBM, CNRS, institut FEMTO-ST, F-25200 Montbéliard, France

c- ITODYS : Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes – CNRS : UMR7086, Université Paris VII - Paris Diderot, Université de Paris – France

Résumé :

Pour favoriser le développement de l'économie de l'hydrogène, il est primordial d'optimiser l'efficacité de la production d'hydrogène par électrolyse tout en réduisant les coûts. Afin d'éviter l'utilisation de matériaux critiques (tels que le platine Pt ou le ruthénium Ru) comme électrodes, nous étudions dans quelle mesure des électrodes déformables, fabriquées à partir de matériaux beaucoup plus abondants, pourraient rivaliser en termes d'activité électrocatalytique avec les éléments du groupe du platine. Nous proposons une méthode d'imagerie originale qui révèle l'empreinte des premières étapes du processus de production d'hydrogène. Cette méthode met en évidence le rôle de l'état mécanique de l'électrode sur son activité électrocatalytique.

Abstract :

To encourage the development of the hydrogen economy, it is crucial to optimise the efficiency of hydrogen production by electrolysis while reducing costs. In order to avoid the use of critical materials (such as platinum Pt or ruthenium Ru) as electrodes, we investigate to what extent deformable electrodes, made from much more abundant materials, could compete in terms of electrocatalytic activity with platinum group elements. We propose an original imaging method that reveals the footprint of the first steps of the hydrogen production process. The results highlight the role of the electrode's mechanical state on its electrocatalytic activity.

Mots clés : Hydrogène, ingénierie des déformations, imagerie, activité électrocatalytique

1 Introduction

Actuellement, l'hydrogène est principalement produit par reformage d'hydrocarbures, un processus qui génère de grandes quantités de CO₂. La production d'hydrogène par électrolyse, alimentée par des sources d'électricité renouvelables, offre une solution alternative prometteuse. Toutefois, cette méthode reste marginale et ne représente qu'une fraction de la production mondiale d'hydrogène, en raison de son coût élevé, environ quatre fois supérieur à celui du vaporeformage. L'électrolyse repose sur l'utilisation d'une électrode, souvent constituée de platine, un matériau peu abondant et cher car il n'est détenu que par deux pays (80 % par l'Afrique du Sud et 20 % par la Russie). Le processus est également entravé par les bulles d'hydrogène qui se forment à la surface des électrodes et qui réduisent l'efficacité de la production. Pour réduire les coûts et minimiser les pertes d'énergie, il est impératif de développer des alternatives aux éléments du groupe du platine et de limiter les effets négatifs liés à la formation de bulles.

Des études ont montré que la déformation élastique des métaux permet de modifier leur l'activité électrocatalytique [1, 2, 3, 4], ce qui ouvre la possibilité d'utiliser des matériaux d'électrodes plus abondants, déformés mécaniquement, pour rivaliser avec les éléments du groupe du platine en termes de performance.

Cependant, la détermination de la déformation optimale dans l'espace à six dimensions reste un défi notamment en ce qui concerne le type de déformation à appliquer (flexion, traction, compression etc..). Pour y remédier, une approche expérimentale innovante basée sur une technique d'imagerie a été mise en œuvre. Cette méthode permet de suivre en temps réel et dans des conditions in situ, in-operando, les premières étapes de la production d'hydrogène sur des poutres déformables.

2 Méthode

Il a été décidé de se concentrer sur la réaction de dégagement de l'hydrogène (HER) en milieu acide, en utilisant un électrolyte à base de KCl. Le verre métallique binaire $Zr_{65}Ni_{35}$ est un catalyseur HER bien établi [5], pouvant être fabriqué par des techniques de microfabrication standard issues de la microélectronique [6]. Une couche de $Zr_{65}Ni_{35}$ est déposée par pulvérisation cathodique sur un wafer de silicium (100), à partir d'une cible composite, puis structurée par la technique de lift-off. Des poutres suspendues sont ensuite formées par gravure du silicium sous-jacent à l'aide de TMAH (Tetramethylammonium hydroxide) à 80°C, permettant d'obtenir des réseaux uniformes de poutres de dimensions $80 \times 15 \times 0,5 \mu m^3$. Leur limite d'élasticité élevée (environ 2%) autorise de larges gammes de déformations élastiques, ce qui n'est pas possible avec les matériaux cristallins [7, 8].

Des films minces de référence, constitués d'or (100nm d'épaisseur, avec une couche d'adhérence de 5nm de chrome) et de $Zr_{65}Ni_{35}$ (500nm), ont également été déposés sur des wafers pour calibration sans déformation mécanique. Ces surfaces planes ont été utilisées dans les mêmes conditions électrochimiques que les poutres et ont fait l'objet de caractérisations physico-chimiques de surface.

Nous choisissons d'employer la technique de chronopotentiométrie via l'utilisation d'un potentiostat CH 660D (IJCambria,UK), consistant à appliquer un courant constant, et à suivre l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps. Au bout de 50 secondes d'application du courant, nous laissons le système en circuit ouvert pendant 50 secondes. Pour les poutres, cette séquence est appliquée telle quelle, tandis que pour les surfaces planes, une séquence de 15 secondes en circuit ouvert avant l'application du courant est appliquée.

Ces structures ont été utilisées comme électrodes de travail, avec un fil de platine comme contre-électrode, dans une solution acide de 0.1M de KCl comme électrolyte. Son pH (3,13 ou 4,3) est ajusté par addition de HCl, et il contient ou non 1mM de La^{3+} (introduit sous la forme de $\text{La}(\text{OH})_3$). Le La^{3+} sert comme marqueur. La déformation des poutres est induite à l'aide d'un capillaire en verre relié à un actionneur piézoélectrique, permettant de contrôler précisément son déplacement.

Lors des expériences, des images de la surface plane et des poutres ont été prises sous illumination constante, à différentes longueurs d'onde (480nm – bleu, et 700nm – rouge), afin de mesurer la réflectivité de la surface au début de la réaction HER. Les mesures chronopotentiométriques et de réflectivité ont été réalisées à la fois sur les poutres soumises à des charges mécaniques constantes et sur les surfaces planes.

3 Résultats et discussions

3.1 Calibration et quantification de la production d'hydrogène

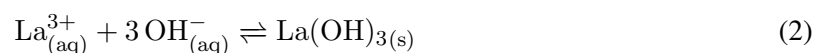
Nous utilisons les électrodes planes pour des calibrations. Dans le cadre de cet article, nous nous concentrons sur l'étude de l'électrode d'or immergée dans un électrolyte KCl 0.1M de pH 4.3 contenant ou non 1mM de La^{3+} sous une illumination bleue.

La réflectivité R , est définie par le rapport entre la moyenne sur une région de 1000x1000 pixels de l'intensité réfléchie $\langle I_r \rangle$ et la moyenne de l'intensité de référence $\langle I_o \rangle$:

$$R = \frac{\langle I_r \rangle}{\langle I_o \rangle} \quad (1)$$

La réflectivité R est définie à partir des moyennes mesurées au centre de l'image, afin d'éviter les défauts en bordure.

La figure 1 montre une variation relative de la réflectivité ($R-1$) ainsi que le potentiel en fonction du temps pour les 50 s pendant lesquelles le courant est appliqué. En l'absence de La^{3+} , dans le cas d'une l'électrode d'or, la réflectivité augmente avec le temps quand le courant est appliqué comme le montre la figure 1a. Cette faible augmentation résulte probablement de la formation de la double couche et du profil de concentration des espèces en solution. En présence de La^{3+} , la réflectivité diminue, précédée d'une légère augmentation comme le montre la figure 1b. On fait l'hypothèse que la diminution de la réflectivité peut être expliquée par le dépôt de $\text{La}(\text{OH})_3$ qui précipite à la surface de l'électrode du fait de la formation de OH^- généré électrochimiquement lors de la réduction de la solution électrolytique [9]. Ce dépôt précipite à la surface de l'électrode selon la réaction suivante :



Certaines études ont démontré que $\text{La}(\text{OH})_3$ précipite en milieu basique, à des valeurs de pH comprises entre 7,5 et 9, en fonction de l'environnement, de la composition chimique et des anions [10, 11]. Avec la présence d'ions chlorure, la valeur seuil de précipitation est d'environ pH=8,35 [10].

Nous faisons l'hypothèse que la baisse de réflectivité est l'image du pH local à la surface de l'électrode et que le moment où le pH commence à diminuer correspond à la précipitation. Dans une approche plus quantitative, nous cherchons à relier expérimentalement la variation de réflectivité au pH de la solution.

Pour ce faire, nous proposons un modèle de diffusion unidimensionnelle (1D) basé sur cette hypothèse, permettant d'estimer le pH local en fonction des conditions expérimentales.

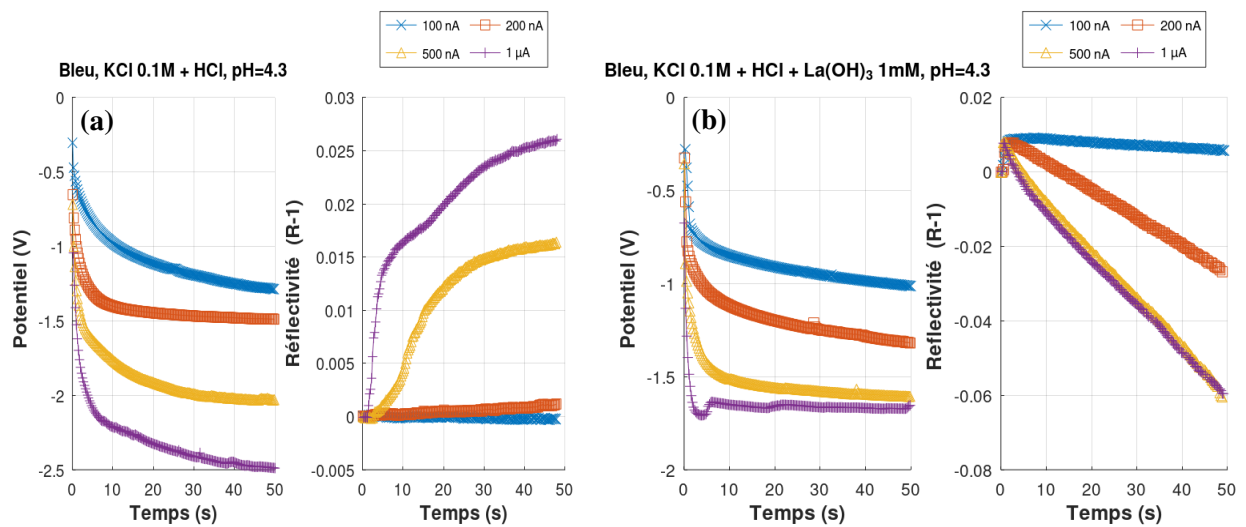
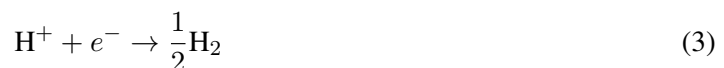


FIGURE 1 – (a) La réflectivité et le potentiel de l'échantillon Au sous illumination bleue (480nm) et en contact avec une solution à pH=4,3 sans La^{3+} , (b) avec La^{3+} .

Le modèle 1D développé pour décrire la diffusion des espèces au cours de la production d'hydrogène distingue deux phases : celle où le milieu est partout acide, puis celle où une partie du milieu, près de l'électrode, est basique.

En milieu acide, la réaction électrochimique à la surface de l'électrode consomme des ions H^+ selon l'équation suivante :



Cette consommation provoque une diffusion des ions H^+ depuis la solution vers l'électrode. Le profil de concentration est obtenu à partir d'une solution analytique par la transformée de Laplace, qui permet de calculer la concentration des ions H^+ pour tout point x et à tout instant t , lorsque le courant est constant en milieu acide. L'expression de cette solution est :

$$C_{\text{H}^+}(x, t) = C_o^* - \frac{i}{D_o F A} \left(2\sqrt{\frac{D_o t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_o t}\right) - x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_o t}}\right) \right) \quad (4)$$

Avec D_o la constante de diffusion des H^+ (cm^2/s), i le courant appliqué (A), A la surface active de l'électrode (cm^2), F la constante de Faraday (C/mol), t le temps (s) et x la distance par rapport à la surface de l'électrode (cm) et C_o^* la concentration initiale (mol/cm^3). Cette formule permet de prédire la diminution de la concentration en H^+ et donc l'évolution du pH au voisinage immédiat de l'électrode. Nous définissons un temps appelé T_{pH} à l'instant où le pH est neutre selon l'équation suivante :

$$C_{\text{H}^+}(0, T_{pH}) = C_{\text{OH}^-}(0, T_{pH}) = \sqrt{K_w} \quad (5)$$

K_w est le coefficient de dissociation de l'eau.

Pendant la phase basique, la réaction électrochimique produit des ions OH^- à la surface de l'électrode

selon l'équation :



Les ions OH^- générés diffusent vers la solution à partir de la surface de l'électrode. La concentration des OH^- est calculée ici à l'aide d'une solution intégrale, qui permet d'obtenir la concentration spatiale et temporelle. L'équation utilisée est la suivante :

$$C_{\text{OH}^-}(x, T) = \frac{1}{2\sqrt{\pi DT}} \int_0^{+\infty} \left[C(y, 0)e^{-\frac{(y-x)^2}{4DT}} + \hat{C}(-y)e^{-\frac{(y+x)^2}{4DT}} \right] dy \quad (7)$$

où D est la constante de diffusion des ions OH^- (cm^2/s) et T est le temps (s) qui est défini en prenant T_{pH} comme nouvelle origine des temps : $T = t - T_{pH}$. La condition limite en $x=0$ est donnée par l'équation :

$$\hat{C}(-y) = C(y, 0) + \frac{i\sqrt{\pi}}{FAD\Gamma(\frac{3}{2})} \quad (8)$$

La condition initiale $C(y, 0)$ est obtenue à partir de la concentration des ions H^+ calculée avec l'équation Éq. (4) à T_{pH} .

En milieu basique, le pH augmente progressivement car la concentration en ions OH^- produits à l'électrode s'accroît avec le temps. Le modèle permet donc d'obtenir l'évolution du pH en fonction du temps, en tenant compte de la diffusion de ces espèces.

En se basant sur l'évolution de pH du modèle de diffusion à l'électrode (figure 2a), combinée aux mesures expérimentales de la réflectivité, nous obtenons la réflectivité en fonction du pH de la surface ($x = 0$) comme le montre la figure 2b. On peut notamment ainsi montrer que les fortes diminutions de réflectivité observées expérimentalement apparaissent toutes pour des pH supérieurs à 8,5 en bon accord avec le pH de précipitation de $\text{La}(\text{OH})_3$. On s'attendrait cependant à trouver une seule valeur de pH de précipitation, quelle que soit la valeur du courant. Or, le pH de précipitation obtenu dépend de l'intensité du courant, comme le montre la figure 2c. Pour des courants de 100 nA, 200 nA et 500 nA, la précipitation est identifiée autour d'un pH de 10,5, alors que pour un courant de 1000 nA, un pH de précipitation de 10,9 est nécessaire.

Les pH de précipitation obtenus (entre 10.5 et 10,9) sont supérieurs de 2 unités environ par rapport aux valeurs de références dans la littérature [10, 11] dont la plage se situe entre 7,5 et 8,35, mais peu précises et dépendantes de l'environnement chimique et optique. En particulier, il n'est pas certain que l'équilibre soit atteint pour nos expériences.

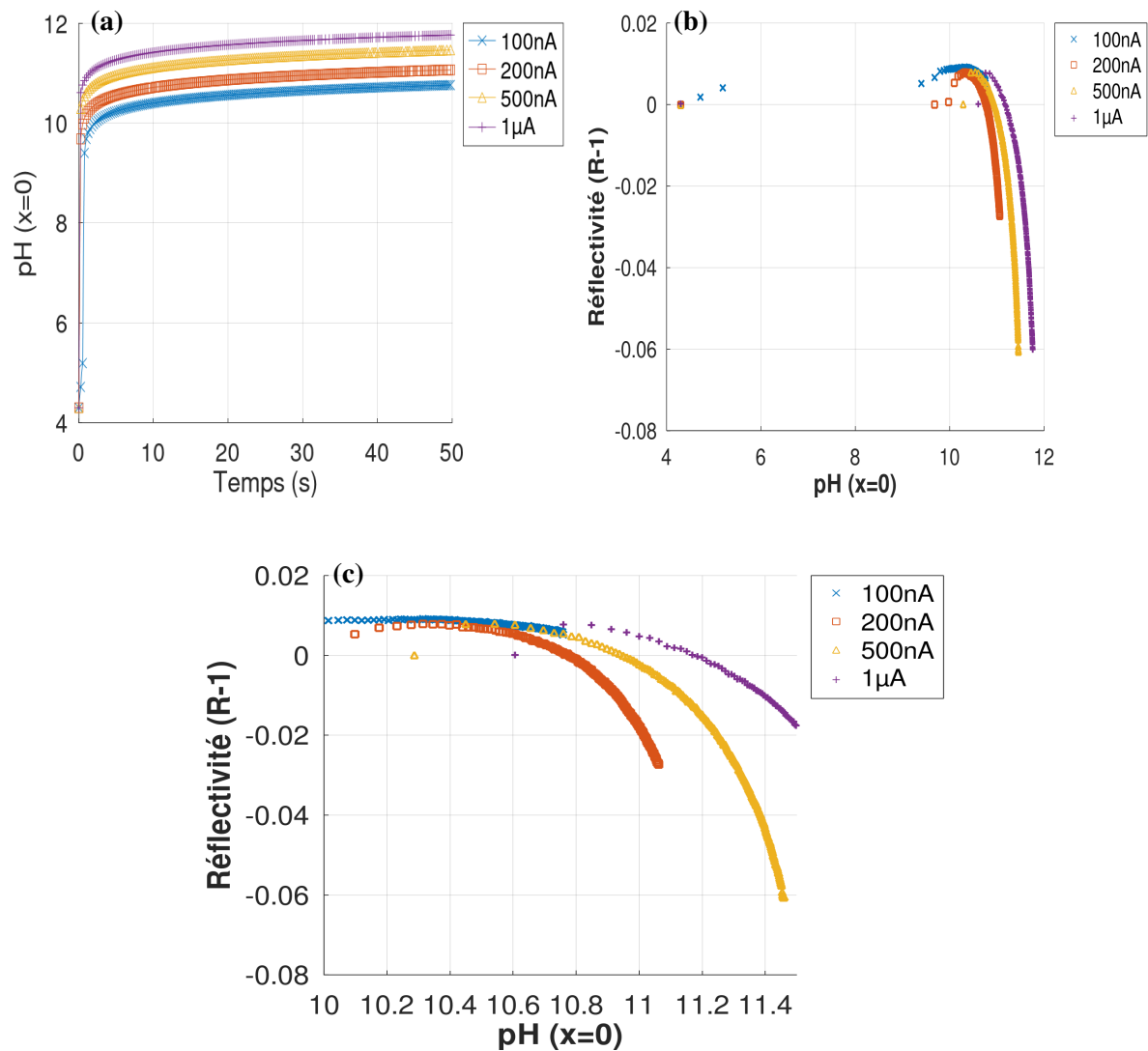


FIGURE 2 – a) Évolution de pH du modèle de diffusion à l'électrode ($x=0$) en fonction du temps, b) Réflectivité en fonction du pH obtenue par le modèle de diffusion en présence de La^{3+} , pour l'expérience présentée sur la figure 1b et c) Le zoom de la réflectivité en fonction du pH, entre $\text{pH} = 10$ à 11,5.

Comme la variation de la réflectivité semble bien liée avec la production locale d'hydrogène, nous passons à l'étude des poutres de ZrNi pour étudier l'effet de la déformation sur la réaction de production d'hydrogène (HER).

3.2 Déformation des poutres et production d'hydrogène

La réaction de précipitation du $\text{La}(\text{OH})_3$ peut être utilisée comme une sonde optique indirecte de la réactivité de l'électrode pour la génération de H_2 .

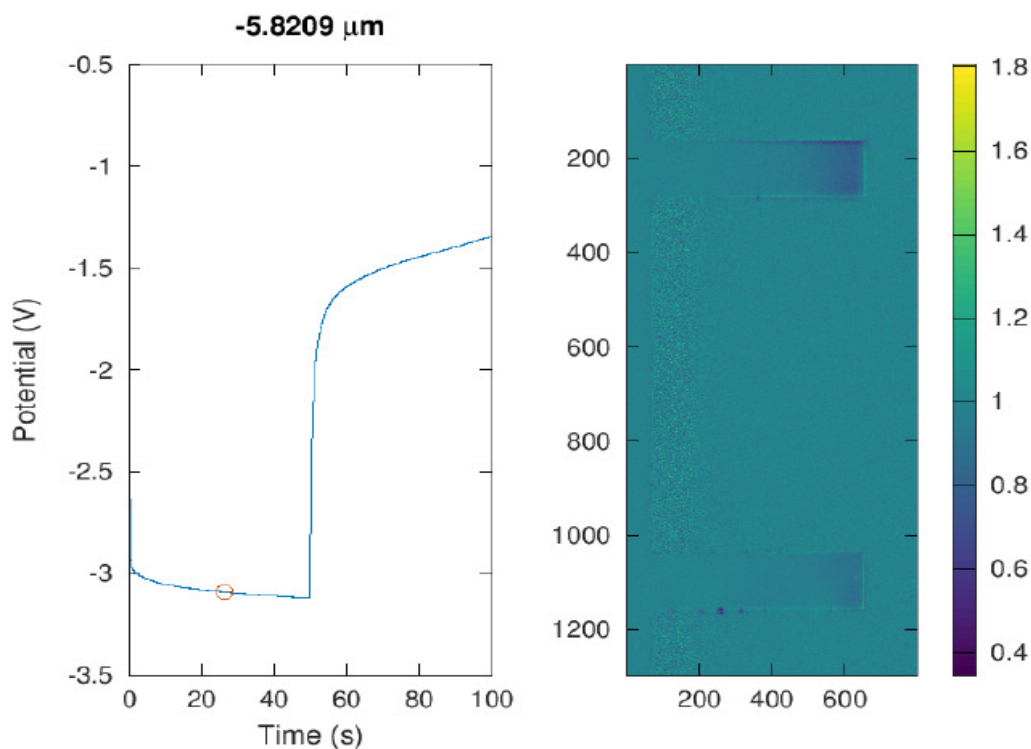


FIGURE 3 – Potentiel de l'électrode en fonction du temps. Le point rouge sur la courbe correspond à l'instant où l'image de droite a été prise (30 s, à un potentiel de -3 V). Cette image montre la variation de la réflectivité pour deux poutres : l'une déformée de $-5,82 \mu\text{m}$ (surface observée en tension, en bas) et l'autre non soumise à une contrainte mécanique (témoin), sous illumination rouge (700nm) et en contact avec une solution de KCl 0,1M + HCl + La^{3+} 1mM, à pH=3,13, pour une densité de courant de $78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

La figure 3 montre une variation typique de la réflectivité observée sur deux poutres. On peut constater qu'au cours de la réaction la pointe des poutres s'assombrit. La poutre du haut révèle clairement que la production d'hydrogène n'est pas uniforme sur la surface d'une poutre. La poutre en bas de l'image est déformée à $-5,82 \mu\text{m}$ à l'opposé de la surface observée. Elle révèle que la production d'hydrogène est significativement altérée sur la surface en tension. Des effets opposés ont été observés lorsque la charge mécanique est inversée. Le rôle de la flexion de la poutre sur la réactivité locale peut alors être mise en évidence à partir de cette méthodologie d'imagerie.

4 Conclusion et perspectives

Une nouvelle technique d'imagerie est proposée pour révéler la production non uniforme d'hydrogène sur des électrodes déformables. Les travaux en cours visent à rendre ces mesures quantitatives, afin d'étudier en détail le rôle de l'état mécanique de l'électrode sur l'activité electrocatalytique dans la production d'hydrogène. Nous commençons à obtenir des résultats quantitatifs, avec des valeurs de pH de précipitation autour de 10,5 pour l'électrode d'or. Pour améliorer la précision du modèle, nous allons essayer de prendre en compte la double couche et aussi la présence d'oxygène dans la solution et sa réduction lors de la production des OH^- dans le modèle.

Cette technique révèle aussi clairement l'effet de la déformation sur l'HER dans les cas des poutres. Le rôle de la flexion de la poutre sur la réactivité locale peut alors être mise en évidence à partir de cette

méthodologie d'imagerie.

Dans le cadre des surfaces planes de $Zr_{65}Ni_{35}$, l'étude des phénomènes de diffusion est plus complexe. Nous menons actuellement des caractérisations approfondies afin de mieux comprendre le lien entre la réflectivité et l'état de surface.

Références

- [1] Manos MAVRIKAKIS, Bjørk HAMMER et Jens Kehlet NØRSKOV. « Effect of strain on the reactivity of metal surfaces ». In : *Physical Review Letters* 81.13 (1998), p. 2819.
- [2] Ludwig A KIBLER et al. « Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium monolayer ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 44.14 (2005), p. 2080-2084.
- [3] Manos MAVRIKAKIS, Bjørk HAMMER et Jens Kehlet NØRSKOV. « Effect of strain on the reactivity of metal surfaces ». In : *Physical Review Letters* 81.13 (1998), p. 2819.
- [4] Carmen MARTIÉNEZ-ALONSO, José Manuel GUEVARA-VELA et Javier LLORCA. « Understanding the effect of mechanical strains on the catalytic activity of transition metals ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.8 (2022), p. 4832-4842.
- [5] Mirjana METIKOŠ-HUKOVIĆ et Ante JUKIĆ. « Correlation of electronic structure and catalytic activity of Zr-Ni amorphous alloys for the hydrogen evolution reaction ». In : *Electrochimica acta* 45.25-26 (2000), p. 4159-4170.
- [6] Antoine VOLLAND. « Etude des effets d'échelle sur le comportement mécanique de film mince en verre métallique ». Thèse de doct. Université de Grenoble, 2012.
- [7] AH CAI et al. « Mechanical properties for a series of Zr-based bulk metallic glasses ». In : *Journal of Alloys and Compounds* 938 (2023), p. 168579.
- [8] WL JOHNSON et Konrad SAMWER. « A Universal Criterion for Plastic Yielding of Metallic Glasses with a (T/T_g)^{2/3} Temperature Dependence ». In : *Physical review letters* 95.19 (2005), p. 195501.
- [9] Louis GODEFFROY et al. « Imaging the footprint of nanoscale electrochemical reactions for assessing synergistic hydrogen evolution ». In : *Angewandte Chemie* 135.29 (2023), e202304950.
- [10] Therald MOELLER et Howard E KREMERS. « Observations on the Rare Earths. LI. An Electrometric Study of the Precipitation of Trivalent Hydrous Rare Earth Oxides or Hydroxides. » In : *The Journal of Physical Chemistry* 48.6 (1944), p. 395-406.
- [11] Xuewu LIU et Robert H BYRNE. « Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61.8 (1997), p. 1625-1633.